

أجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة وتطبيقاتها في مجال التحاليل الكيميائية

د. أحمد محمد رضا الخطاط

أجـهـزة قـيــاس الأطـيــاف
الضوئية الحديثة وتطبيقاتها
في مجال التحاليل الكيميائية

في حالة إبداء المقترحات أو الملاحظات أو الشكاوي يرجاء مراسلة المؤلف على البريد الإلكتروني

ahmed.elkhatat@qu.edu.qa أو **ahmedkhatat@yahoo.com**

أجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة وتطبيقاتها في مجال التحاليل الكيميائية

د. أحمد محمد رضا الخطاط

قسم الهندسة الكيميائية

كلية الهندسة

جامعة قطر



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الطبعة الأولى

1435 هـ - 2014 م

ردمك 978-9948-22-018-3

ثقافة THAQAFA
للنشر والتوزيع ذ.م.م.
Publishing & Distribution L.L.C.
الإمارات U.A.E.

أبوظبي هاتف: 6345404 (2-971+) فاكس: 6345407 (2-971+)
دبي هاتف: 2651623 (4-971+) فاكس: 2653661 (4-971+)
بيروت هاتف: 786233 (1-961+) فاكس: 786230 (1-961+)

توزيع

الدار العربية للعلوم ناشرون
Arab Scientific Publishers, Inc.

عين التينة، شارع المفتي توفيق خالد، بناية الريم
هاتف: 786233 - 785108 - 785107 (1-961+)
ص.ب: 5574-13 شوران - بيروت 2050-1102 - لبنان
فاكس: 786230 (1-961+) - البريد الإلكتروني: asp@asp.com.lb
الموقع على شبكة الإنترنت: http://www.asp.com.lb

تصميم الغلاف: **علي القهوجي**

الطباعة: **مطابع الدار العربية للعلوم**، بيروت - هاتف 786233 (9611+)

إهداء الكتاب

إلى أبي وأمي الغاليين ، إلى زوجتي الغالية
حفظكم الله وأطال عمركم

شكر وعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات ، والصلاة والسلام على خير الأنام وسيد المرسلين محمد بن عبد الله وعلى آلة وصحبه ومن تبعه بإحسان إلى يوم الدين.
أتقدم بخالص الشكر والعرفان إلى كل من ساعدني في إتمام هذا العمل المتواضع وأخص بالشكر أبي وأمي الذين زرعا بداخلي حب العلم والاجتهاد وحب الدراسة وجعلا مني إنسان عاشقا للدراسة والبحث ، كما أشكر زوجتي التي تحملت الكثير ، كما أشكر أساتذتي في جميع مراحل التعليم الجامعي وقبل الجامعي ومشرفي في الدراسات العليا مما أضافوه إلى من علم ومعرفة، وأخيرا أشكر جميع زملائي بقسم الهندسة الكيميائية بجامعة قطر على دعمهم المستمر لي.

إستهلالة

على الرغم من وفرة الكتب العلمية التي تهتم بأجهزة قياس الأطياف الضوئية باللغة الإنجليزية واجتهاد الكثيرين الى تأليف أو ترجمة بعضها ووجود العديد من المؤلفات باللغات الفرنسية والألمانية والصينية والروسية وغيرها إلا اننا مازلنا نفتقر في مكتباتنا العربية لهذه النوعية من المؤلفات العلمية ، لذا يعد هذا الكتاب إضافة جادة إلى مكتباتنا العربية

يهدف هذا الكتاب إلى شرح فكرة عمل أجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة وأنواعها وتطبيقاتها المختلفة في مجال التحاليل الكيميائية ، وقد تم تقسيم الكتاب إلى عدد من الأبواب والفصول بحيث يشتمل على كل الأجهزة المعملية الحديثة المستخدمة في الجامعات والمراكز البحثية ومراكز مراقبة وحماية البيئة والرقابة الدوائية ، ويتميز الكتاب بلغته العلمية السلسة مع استخدام المصطلحات العلمية العربية والإنجليزية معا مما يتيح للقارئ سهولة الاطلاع والاستزادة من الكتب والمراجع الإنجليزية فيما بعد ، كما تم استخدام عدد كبير من الأشكال التوضيحية وجداول المعلومات حتي يسهل من عملية الشرح والاستيعاب ، هذا بالإضافة إلى دمج النظريات العلمية مع التقنيات العملية الحديثة وعمل مقارنات مع التقنيات المختلفة وإدراج مسائل حسابية وملاحظات علمية ومعملية من أجل زيادة كفاءة التحاليل الكيميائية. ويخدم هذا الكتاب قطاع كبير من طلبة الجامعات والكيميائيين والفنيين العاملين في مجال التعليم والبحث العلمي والرقابة البيئية والدوائية كما يخدم أيضا مهندسي صيانة الأجهزة العلمية في المختبرات وكل من له اهتمام وشغف بأجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة.

وإيمانا بأهمية اللغة العربية في عملية تعريب العلوم فإني نقدم هذا العمل المتواضع داعيا الله أن يحقق به الاستفادة المرجوة .

والله من وراء القصد،،

مقدمة الكتاب

تعتبر أجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة نقلة كبيرة في عالم التحاليل الكيميائية نظرا لما أحدثته من سرعة وسهولة في تحليل عدد ضخم جدا من العينات في وقت قصير وبدقة عالية مقارنة بالطرق التقليدية حيث تنافس الشركات العالمية في سوق المختبرات والتحاليل المعملية وتتنوع الموديلات وملحقاتها مما أحدث زخما في مجال التطبيقات ودفع عملية البحث العلمي وأصبح مجال أجهزة قياس الأطياف الضوئية في تطور مستمر ودائم.

وبالرغم من وجود أجهزة قياس الأطياف الضوئية بأشكال مختلفة وموديلات كثيره وتحت أسماء تجارية متنوعة إلا أنها جميعا تشترك في نفس الفكرة ونفس طريقة العمل ، ولا تختلف عن بعضها البعض سوي في بعض المواصفات.

يهدف هذا الكتاب إلى شرح فكرة عمل أجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة وأنواعها وتطبيقاتها المختلفة ، يقع متن الكتاب في مائتي صفحة وقد قُسم الكتاب إلى ستة أبواب تحتوي على عشرة فصول وخمس وسبعون شكلا توضيحيا وجدولا ، حيث يتحدث الباب الأول من الكتاب عن الأطياف المغناطيسية وخواصها الموجية والجسمية أما الباب الثاني فيختص بالشرح التفصيلي لمكونات أجهزة قياس الموجات الكهرومغناطيسية ، اما الباب الثالث فيهتم بأجهزة المطياف المعتمدة على الامتصاص الطيفي وقد تم تقسيم هذا الباب إلى ثلاث فصول ، الفصل الأول يعد مدخلا لفهم نظرية وطبيعة الامتصاص أما

الفصل الثاني فيدرس أجهزة المطياف المعتمدة على الامتصاص الجزيئي ويشمل الشرح التفصيلي لأجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وأجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء ، أما الفصل الثلث من الباب فهو مخصص لأجهزة مطياف الامتصاص الذري ، كما تم شرح اجهزة المطياف التي تعتمد على الانبعاث الطيفي في الباب الرابع من الكتاب حيث قسم أيضا إلى ثلاثة فصول يتناول الفصل الأول المبادئ والمفاهيم العامة لطيف الانبعاث أما الفصل الثاني فيناول أجهزة الانبعاث الجزيئي ويحتوي على شرح تفصيلي مبسط لمطيافي الوميض الفلوري والفسفوري ، أما الفصل الثالث من هذا الباب فيشمل أجهزة الانبعاث الذري كأجهزة مطياف حث البلازما المقترن ومطياف ميكروويف البلازما ومطياف حث البلازما الكتلي ، وينتهي الكتاب بالبابين الخامس والسادس المكرسين لدعم الفنيين والكيميائيين في اتخاذ القرار المناسب في شراء أجهزة قياس الأطياف الضوئية الذرية من خلال طرح عدد من المعايير التي يتم على أساسها اختيار الجهاز المناسب بالإضافة إلى عمل مقارنات بين التقنيات المختلفة في هذا الكتاب وأيضا عرض الشركات العالمية المعتمدة لتصنيع الأجهزة العلمية والتي ينصح بالشراء منها لجودة منتجاتها ولدعمها المستمر للعملاء.

د. أحمد الخطاط

ahmedkhatat@yahoo.com

المحتويـــــــــــــــــات

الباب الثالث الأجهزة المعتمدة على الامتصاص الطيفي ٣٧

الفصل الأول مبادئ ومفاهيم

الباب الرابع الأجهزة المعتمدة على الانبعاث الطيفي ١٠٩

الفصل الأول مبادئ ومفاهـــــيم

الأشكـــــــال

الجـــــــــــــــداول

الباب الأول

الأطياف الكهرومغناطيسية وخواصها

١ الهدف من هذا الباب

بعد انتهائك من هذا الباب سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- أهمية الموجات الكهرومغناطيسية في حياتنا.
- الطبيعة الجسيمية والموجية للأطياف الكهرومغناطيسية وخواص كل منها.
- علم الأطياف الكهرومغناطيسية وأهميته.

٢ مقدمة

تعتبر الموجات الكهرومغناطيسية أحد أهم الاكتشافات العلمية الحديثة ذات الاستخدامات الجمة ، فلا يخلو منزل أو منشاة أو مؤسسة طبية من هذه الموجات ذات الأثر النافع والمفيد ، فإذا نظرت حولك ستجد المذياع الذي يستخدم موجات الراديو أحد أنواع الموجات الكهرومغناطيسية ذات الأطوال الموجية الطويلة ، وأيضا ستجد أفران الميكروويف التي تستخدم أشعة الميكروويف ، وربما تجد أحد أفراد العائلة يتداوى من آلام ظهره باستخدام الأشعة تحت الحمراء ولا يخلو بيت من البيوت أو منشأة من استخدام مصابيح الإنارة ذات الموجات الكهرومغناطيسية المرئية ، وإذا ذهبنا إلى أحد المستشفيات ستجد أشعة إكس لتشخيص الكسور وأيضا الأشعة الفوق بنفسجية للتعقيم ، وهكذا نجد مجالات واستخدامات لا حصر لها للموجات الكهرومغناطيسية في حياتنا اليومية.

٣ ما هو المقصود بالأطياف الكهرومغناطيسية

الأطياف الكهرومغناطيسية أو الموجات المغناطيسية أو الأشعة الكهرومغناطيسية كلها مسميات لنوع معين من الطاقة يحمل خواص **الجسيمات والموجات** معا ويمتد الطّيف الكهرومغناطيسي من أول الترددات المنخفضة، مثل الترددات المستخدمة في الرّاديو ذات الطاقة المنخفضة والأطوال الموجية الطويلة ، عبر الترددات المتوسطة ، مثل ترددات أشعة الضوء، إلى الترددات العالية ، مثل أشعة إكس وتنتهي، بأشعة جاما ذات الطاقة العالية جدا والأطوال الموجية القصيرة جدا.

٣,١ ما هي الخواص الموجية للأطياف الكهرومغناطيسية

كما ذكرنا سابقا أن الأطياف الكهرومغناطيسية تحمل خواص الجسيمات والموجات معا ، فإذا تحدثنا عن الخواص الموجية أو كما يطلق عليها أحيانا الخواص الضوئية للموجات الكهرومغناطيسية ، كالحيود مثلا فيمكن تفسيرها باعتبار الضوء موجات حيث تتكون الموجات الكهرومغناطيسية من **مجالات مغناطيسية متذبذبة Oscillating magnetic fields** تنتشر في الفراغ وتسلك مسارات مستقيمة ذات سرعة ثابتة (٢،٩٩ x ١٠ ^٨ متر/ثانية) (سرعة الضوء) ويلاحظ ان هذه السرعة تقل في أي وسط آخر خلاف الفراغ بنسبة لا تزيد عن ٠,١%. وتكون الموجات الكهربية والمغناطيسية متعامدة على بعضهم البعض ، ودائما تكون هذه الموجات غير متأينة. وعلى امتداد الطيف الكهرومغناطيسي نرى تباينا واضحا بين الموجات و بعضها من حيث الطول الموجي والتردد والعدد الموجي والقوة والشدة وفيما يلي سنقوم بشرح بعض هذه الخصائص الموجية.

← **التردد Frequency (v):** هو عدد الذبذبات الموجية في الثانية.

← **الطول الموجي Wavelength (λ):** هو المسافة الفاصلة بين الأطوار المتشابهة (قمة مع قمة أو قعر مع قعر) ويلاحظ أن هناك علاقة عكسية تربط طول الموجة بترددها، فإذا كان لموجتين نفس السرعة تكون الموجة الأقصر ذات ترددًا أكبر.

كما يلاحظ أيضا أنه في حالة الأشعة الفوق بنفسجية والمرئية تكون وحدة قياس طول الموجة هي النانوميتر nanometer وتساوي ١٠-٩ متر ، أما في حالة الأشعة تحت الحمراء ذات الأطوال الموجية الطويلة فإن وحدة القياس تكون بالميكرون micron وتساوي ١٠-٦ متر.

← **العدد الموجي Wavenumber** **($\bar{\upsilon}$):** هو مقلوب الطول الموجي ويستخدم غالبا كوحدة قياس في أجهزة الأشعة تحت الحمراء وتكون (سم-١).

← **القوة Power** : هو تدفق الطاقة في وحدة الزمن.

← **الشدة Intensity** : هو تدفق الطاقة في وحدة المساحة.

٣,٢ ما هي الخواص الجسيمية للأطياف الكهرومغناطيسية

تتكون الموجات الكهرومغناطيسية من شعاع من جسيمات نشطة يطلق عليها فوتونات Photons ، وعندما يُمتص الفوتون بواسطة مادة ما فإنه يتدمر وتُكتسب طاقته بواسطة هذه المادة ، وترتبط طاقة الفوتون بتردد الموجة من خلال المعادلات التالية

$$E=h\upsilon$$

$$E= h\,(C/\lambda)$$

$$E= h\,C\,\bar{\upsilon}$$ (where h is Plank's constant = 6.62×10^{-34} J.s.)

٤ ما هو علم الأطياف الكهرومغناطيسية Spectroscopy؟

يهتم علم الأطياف Spectroscopy بدراسة الموجات الكهرومغناطيسية وكل ما يتعلق بطبيعتها الجسيمية أو الموجية. ، وينقسم علم الأطياف إلى فرعين أساسين ؛ **الفرع الأول** يندرج تحت **الطبيعة الجسيمية** للموجات الكهرومغناطيسية حيث يهتم بدراسة انتقال الطاقة من

فوتونات الموجات الكهرومغناطيسية إلى المادة التي يجرى تحليلها Analyte مثل الامتصاص Absorption والانبعاث Emission حيث تضعف أو تختفي شده الفوتونات نتيجة امتصاصها ، أما **الفرع الآخر** فيندرج **تحت الطبيعة الموجية** للموجات الكهرومغناطيسية حيث يحدث تغيُّر ملحوظ في خواص الموجات مثل تغير زاوية الطور Phase Angel والسعة Amplitude والتأين Polarization أو اتجاه الانتشار Direction of Propagation نتيجة انكسار الطيف Refraction أو انعكاسه Reflection أو تشتته Scattering بواسطة المادة الجاري تحليلها.

• الخلاصة

- تحمل الأطياف الكهرومغناطيسية خواص الجسيمات والموجات.
- تشمل الخواص الموجية للموجات الكهرومغناطيسية تغير زاوية الطور والسعة والتأين أو اتجاه الانتشار نتيجة انكسار الطيف أو انعكاسه أو تشتته.
- تشمل الخواص الجسيمية للموجات الكهرومغناطيسية انتقال الطاقة من خلال عمليات الامتصاص والانبعاث.

الباب الثاني

مكونات أجهزة قياس الموجات الكهرومغناطيسية

١ الهدف من هذا الباب

بعد انتهائك من هذا الباب سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

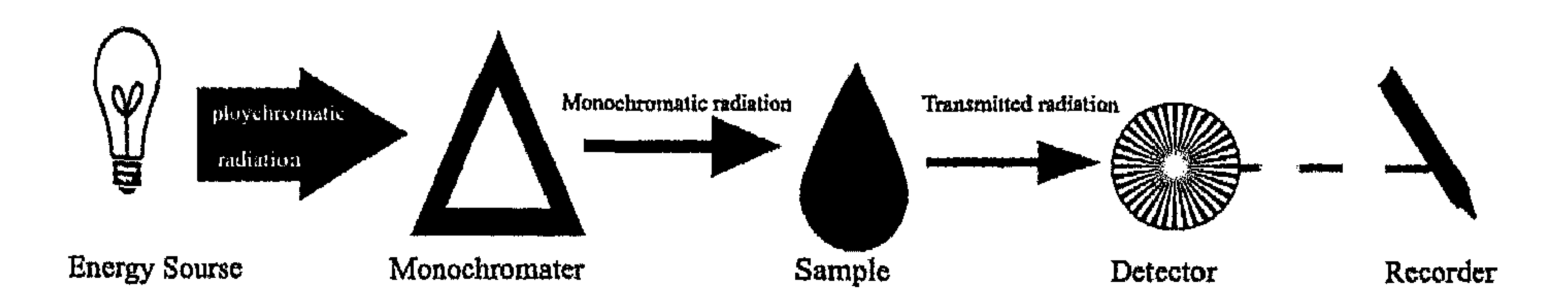
- المكونات الأساسية لأجهزة قياس الطيف الضوئي
- أنواع مصادر الطاقة المختلفة والتي تنقسم إلى مصادر طاقة إشعاعية ومصادر طاقة حرارية ومصادر طاقة كهروحرارية ومصادر طاقة كيميائية.
- أنواع مصادر الطاقة الإشعاعية المستمرة والخطية.
- دور ووظيفة محددات الضوء وأنواعها المختلفة وطريقة عمل كل منها.
- أنواع الكواشف المستخدمة لقياس الموجات الكهرومغناطيسية.
- تطور الكواشف وتقنياتها ودقتها.

٢ مقدمة

تشترك أجهزة قياس الطيف الموجي في العديد من المكونات الأساسية مثل مصدر الطاقة اللازم للعينة ووحدة لتحديد نطاق ضيق من الموجات الكهرومغناطيسية بالإضافة إلى الكاشف ومعالج البيانات، وسوف نتناول في هذا الباب هذه المكونات بنوع من التفصيل حتى يتسنى لنا معرفة كيفية عمل هذه الأجهزة.

٣ المكونات الأساسية لأجهزة قياس الموجات الكهرومغناطيسية

يتكون أي جهاز مقياس للطيف الموجي من مصدر للطاقة ومحدد للطول الموجي وغرفة قياس العينة والكاشف بالإضافة إلى وحدة لتسجيل البيانات كما هو مبين بالشكل التالي.



شكل ١ : المكونات الأساسية لأجهزة قياس الموجات الكهرومغناطيسية

٣,١ مصدر الطاقة Source of Energy

تنقسم مصادر الطاقة إلى أربعة أقسام رئيسية هي مصادر طاقة إشعاعية ومصادر طاقة حرارية ومصادر طاقة كهروحرارية ومصادر طاقة كيميائية.

١) مصادر الطاقة الإشعاعية Source of electromagnetic Radiation (Photons)

تنقسم مصادر الطاقة الإشعاعية إلى مصادر طاقة مستمرة ومصادر طاقة خطية ، فالمصادر المستمرة Continuous Sources يصدر عنها إشعاع يغطى قطاع عريض من الأطوال الموجية ، أما المصادر الخطية Line Sources فيصدر عنها إشعاع بطول موجى محدد ، وفيما يلي أمثلة لمصادر الطيف المستمرة التي تستخدم في أجهزة المطياف الضوئي:

- **مصباح الهيدروجين أو الديوتيريوم H_2 and D Lamp** وهو مصدر إشعاعي مستمر يغطى الأطوال الموجية ما بين ١٦٠-٣٨٠ نانوميتر ويستخدم كمصدر للأشعة فوق البنفسجية في أجهزة مطياف الأشعة فوق البنفسجية UV-Spectrophotometer.
- **مصباح التنجستن Tungsten Lamp** والتنجستن عصر فلزى وتستخدم هذه المصابيح كمصدر إشعاعي مستمر يغطى الأطوال الموجية ٣٢٠-٢٤٠٠ نانوميتر وتستخدم كمصدر للأشعة المرئية في أجهزة مطياف الأشعة المرئية Vis- Spectrophotometer.
- **مصباح الزينون Xenon arc Lamp** وتستخدم كمصدر إشعاعي مستمر يغطى الأطوال الموجية ٢٠٠-١٠٠٠ نانوميتر ويستخدم في بعض أجهزة المطياف الضوئي Spectrophotometer كبديل لمصباحي الديوتيريوم والتنجستن معا حيث يتميز بطول عمره الافتراضي وسعره المميز ، كما يستخدم أيضا في أجهزة المطياف الضوئي الفلّورية Molecular Fluorescence.
- **كاربيد السيليكون (جلوبار) Silicon Carbide (Globar)** ويستخدم كمصدر إشعاعي مستمر يغطي الأطوال الموجية ما بين ١-٤٠ ميكروميتر ويستخدم في أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء .
- **مصدر السلك المتوهج The incandescent wire source** وهو يستخدم ملفات سلكية من النكروم وسبيكة الكانثال Nichrome and Kanthanl وذلك للإعطاء طيف إشعاعي مستمر في نطاق ٠,٧٥-٢٠ ميكروميتر ويستخدم في أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء .
- **حملقة نيرنست Nernest Glower** وتستخدم كمصدر إشعاعي مستمر يغطي الأطوال الموجية ما بين ٠,٤-٢٠ ميكروميتر وكانت تستخدم في أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء ، إلا أنه تم استبدالها بمصدر جلوبار.

- **المصدر السيراميكي Ceramic Source** للأشعة تحت الحمراء وهي تعطي طيف إشعاعي مستمر في النطاق ما بين ١-٢٠ ميكروميتر.

أما مصادر الطيف الخطية التي تستخدم في أجهزة المطياف الضوئي :

- **مصباح الكاثود الأجوف Hollow Cathode Lamp** يعطى طيف خطى محدد الطول الموجي في النطاق المرئي أو فوق البنفسجي ويستخدم في أجهزة الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer.
- **مصباح بخار الزئبق Hg Vapor Lamp** يعطى طيف خطى أيضا في النطاق المرئي وفوق البنفسجي ويستخدم في أجهزة المطياف الفلّوري Molecular. Fluorometer
- **الليزرLaser** وهو أيضا مصدر طيفي خطى يستخدم في أجهزة الامتصاص الذري والجزيئي.

- **الديود LED** مصدر طيفي خطي بطول موجى واحد وهو لا يحتاج إلى الموحد اللوني monochromator (سيتم شرح وظيفة الموحد اللوني لاحقا) ويتميز بالثابتية ورخص ثمنه.

٢) مصادر الطاقة الحرارية Source of Thermal Energy

تنقسم مصادر الطاقة الحرارية إلى قسمين هما اللهب والبلازما:

- **اللهب Flame** ويستخدم فيه وقود كالأسيتيلين Acetylene وغازمؤكسد كالهواء ويصل درجة حرارة الناتج إلى حوالي ٣٠٠٠ درجة كلفن (حوالى ٢،٧٢٧ درجة مئوية) ويستخدم في أجهزة مطياف الامتصاص الذري Flame Atomic Absorption وأجهزة مضواء اللهب Flame photometer.

- **البلازما Plasma** وهو غاز متأين ساخن يصل درجة حرارته إلى ١٠،٠٠٠ كلفن (حوالى ٩،٧٢٧ درجة مئوية) ويستخدم في أجهزة مطياف البلازما الحثية المزدوجة Inductively Coupled Plasma وأجهزة ميكروويف البلازما.

٣) مصادر الطاقة الكهرو حرارية Source of Electrothermal Energy

وهى تستخدم أفران الجرافيت (الكربون) Furnace Graphite ذات الحرارة المرتفعة التي تصل إلى ٣٠،٠٠٠ كلفن وتستخدم في أجهزة مطياف الامتصاص الذري الجرافيتي.

٤) مصادر الطاقة الكيميائية Source of Chemical Energy

يمكن تقسيم مصادر الطاقة الكيميائية إلى قسمين التألق الكيميائي والتألق البيولوجي:

- **مصادر التألق الكيميائي** (يطلق عليها أيضا الضيائية الكيميائية) Chemiluminescence وتعتمد على حدوث تفاعل كيميائي يؤدى إلى إثارة

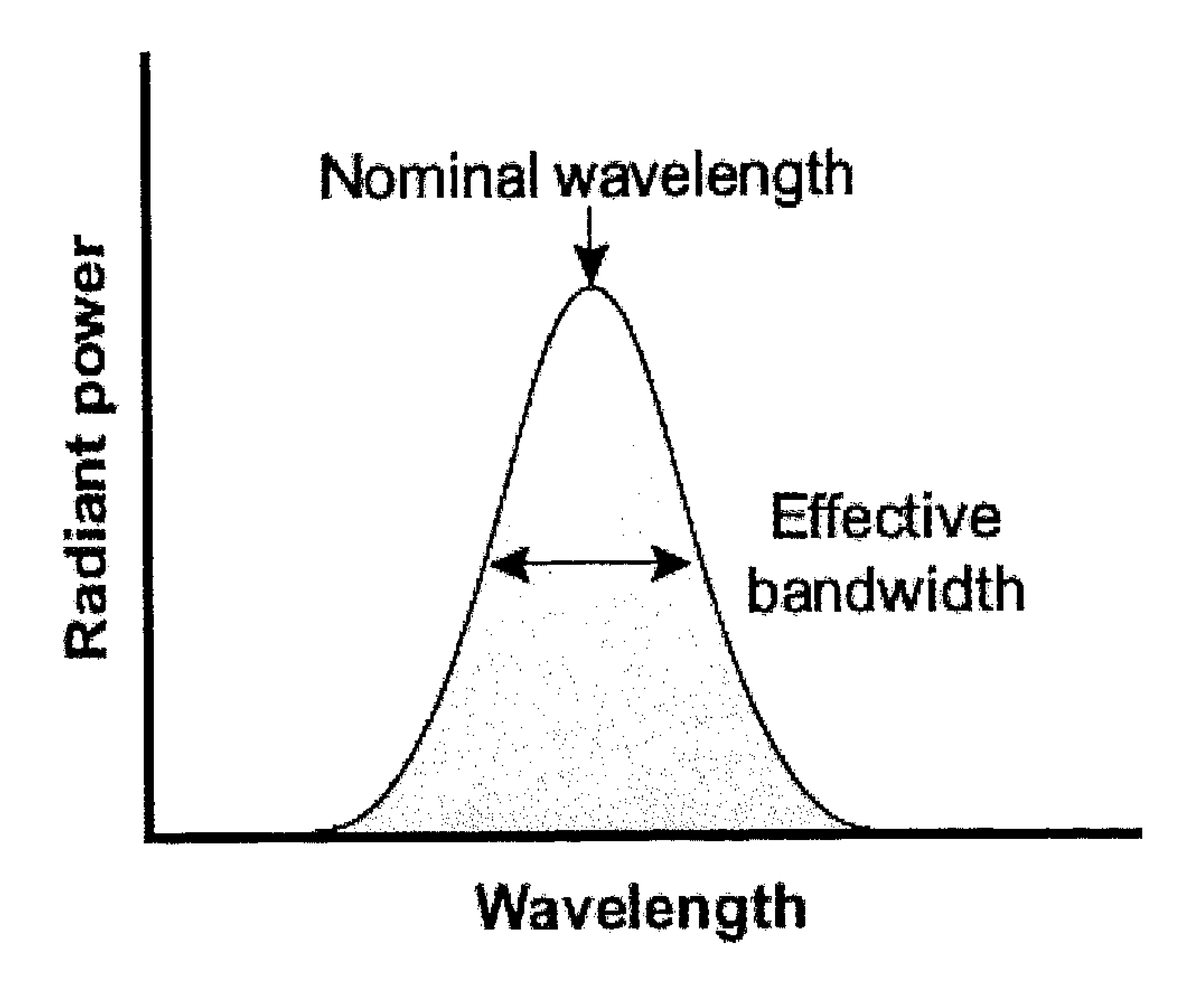
العنصر المراد قياسه إلى مستويات الطاقة العليا وعند هبوطه مرة أخرى الى مستوى الطاقة الأرضي فإنه يفقد هذه الطاقة على هيئة إشعاع.

- **مصادر التألق البيولوجي** Bioluminescence ، بالطبع لا يستخدم هذا النوع في اجهزة القياس ولكنه يوجد في بعض الحشرات كذبابة اللهب Firefly أو (سراج الليل) كما يطلق عليها وهى تصدر تألقا مرئيا نتيجة بعض العمليات الانزيمية.

٣,٢ محددات الطول الموجي Wavelength Selection Components

٣,٢,١ ماهي محددات الطول الموجي وما هي أهميتها ؟

لا شك أن اختيار طول الموجة يعد من الأشياء الهامة والأساسية حيث يعمل الكيميائيون والتقنيون على اختيار طول موجة منفرد بحيث يقوم العنصر أو المركب المراد قياسه بامتصاصها فقط وبالتالي تزداد فاعلية القياس ، وحيث انه من الاستحالة فصل طول موجى منفرد من مصدر مستمر مهما بلغت قوة ودقة محدد الطول الموجي لذلك تعمل محددات الطول الموجي على السماح لمجموعة ضيقة من الأطول الموجية فقط بالمرور من خلالها على أن تتميز هذه المجموعة الضيقة من الاطوال الموجية بطول موجة اعتباري Nominal wavelength وعرض نطاق فعال effective Bandwidth وأعلى إنتاجية من الإشعاع maximum throughput of radiation ، ويوضح الشكل التالي مفهوم الطول الموجي الاعتباري وعرض النطاق الفعال.



شكل ٢ : الطول الموجي الاعتباري وعرض النطاق الفعال

ويتميز محدد الطول الموجي المثالي بخاصيتين ؛ الأولى هي الإنتاجية العالية من الإشعاع high throughput of radiation حيث تمر كمية كبيرة من الفوتونات إلى المحدد وبالتالي تقوى الإشارة signal ويقل تشويش الخلفية background noise ، أما الخاصية الثانية الواجب توافرها هي انه يعطي عرض نطاق فعال effective Bandwidth وبالتالي تزداد قدرة الفصل الموجي resolution .

إلا أن هاتين الخاصتين على التناقض معا بمعنى أنه أذا سنحت الظروف لزيادة إنتاجية المحدد قلت قدرة الفصل الموجي المتوقعة وإذا تم تقليل عرض النطاق الفعال من أجل زيادة قدرة الفصل الموجي زاد تشويش الخلفية ، وهكذا، لذلك يمكن اختيار نوع المحدد الموجي طبقا لاستخدامه ؛ فإذا كان الاستخدام من أجل معرفة تركيز المادة المراد قياسها Quantitative Analysis فإنه في هذه الحالة يتم تفضيل خاصية الإنتاجية على خاصية قدرة الفصل ، أما إذا

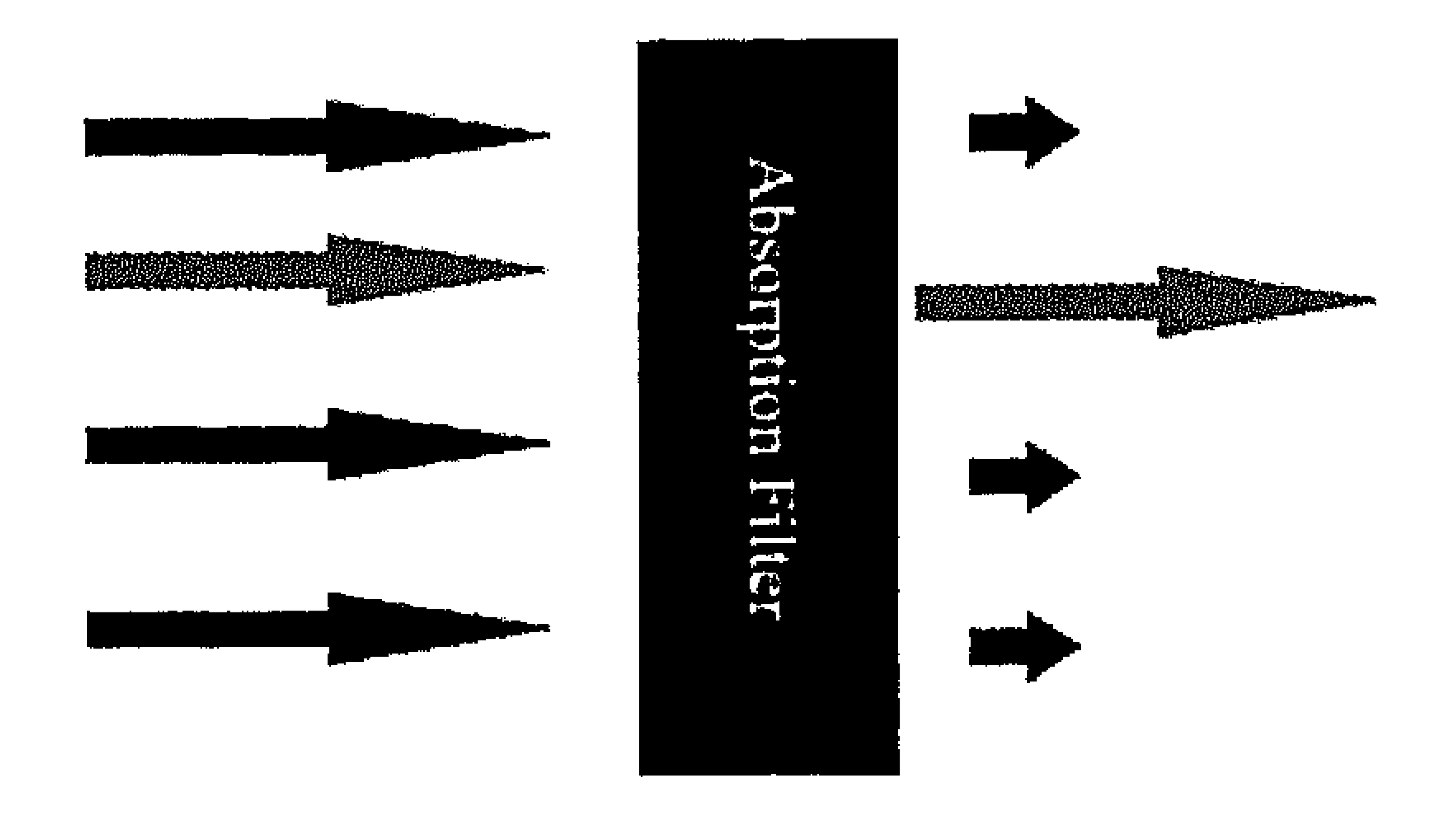
كان الغرض من التحليل هو تحديد نوع المادة Qualitative Analysis فإنه يتم تغليب خاصية قدرة الفصل على خاصية الإنتاجية.

٣,٢,٢ أنواع محددات الطول الموجي

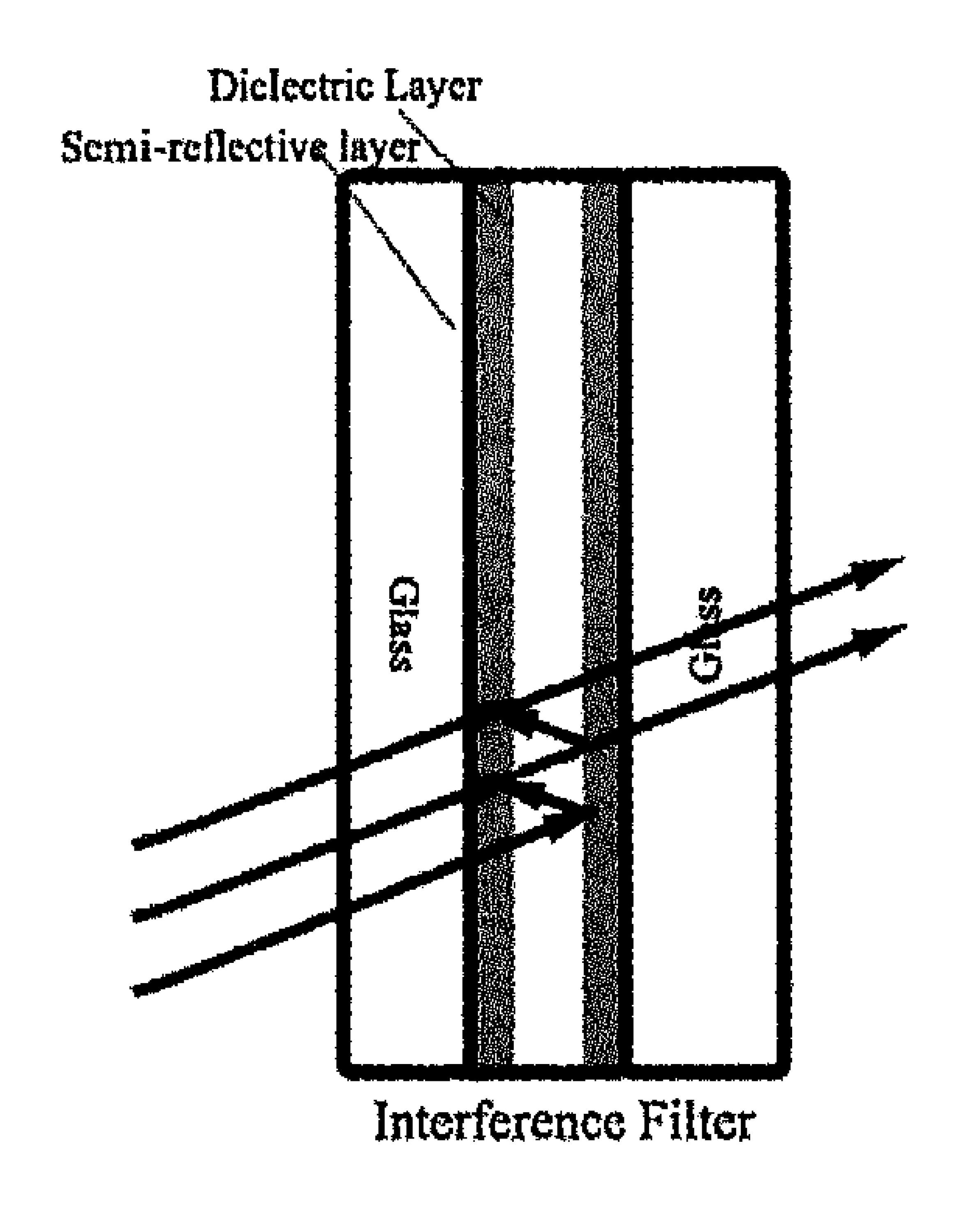
توجد ثلاثة أنواع أساسية لمحددات الطول الموجي وهى المرشحات Filters وموحدات اللون Monochromators ومقياس تداخل الأمواج Interferometers وسنقوم هنا بدراسة كل نوع تفصيليا على حدة.

٣,٢,٢,١ المرشحات اللونية Filters

وهى أبسط أنواع محددات طول الموجي وأقلها كلفة ، وتشمل نوعين ؛ **<u>النوع الأول</u>** هي **مرشحات الامتصاص Absorption Filters** وهى تعمل بواسطة الامتصاص الانتقائي للإشعاع من نطاق معين من الموجات الكهرومغناطيسية بحيث تقوم بامتصاص الأطوال الموجية الغير مرغوبة ، وهى عبارة عن قطعة زجاج ملونة تمتص اللون المكمل لها (الألوان المكملة هي ألوان متقابلة في النموذج اللوني تكمل بعضها بعض فالأحمر يكمل الأخضر والبرتقالي يكمل الأزرق والبنفسجي يكمل الأصفر ، ويطلق عليها ألوان مكملة لأنه إذا تم خلطها نسب متساوية ينتج لون حيادي مثل الرمادي او الأبيض أو الأسود ، أما **<u>النوع الثاني</u>** فهي **مرشحات التداخل Interference Filters** وهى تعمل على تقنية التداخل البنائي والهدمي Constructive and Destructive Interference عن طريق انكسار الضوء خلال مواد بينية مختلفة وذلك لعزل نطاق ضيق جدا من الأطوال الموجية ، ويوضح الشكلان التوضيحيان التاليان أنواع المرشحات اللونية.



شكل ٣ : مرشحات الامتصاص



شكل ٤: مرشحات التداخل

وتتميز المرشحات التداخلية بأن النطاق العرضي الفعال لها effective Bandwidth أضيق من المرشحات الامتصاص حيث النطاق العرضي الفعال للمرشح التداخلي ١٠-٢٠ نانوميتر بينما يبلغ ٣٠-٢٥٠ نانوميتر لمرشحات الامتصاص ، كما تتميز أيضا مرشحات التداخل بالإنتاجية العالية حيث تبلغ حوالي ٤٠% على الأقل في حالة المرشحات التداخلية

بينما لا تزيد عن ١٠% في حالة مرشحات الامتصاص ، إلا أنها ذات تكلفة عالية بالمقارنة بمرشحات الامتصاص.

قصور المرشحات اللونية:

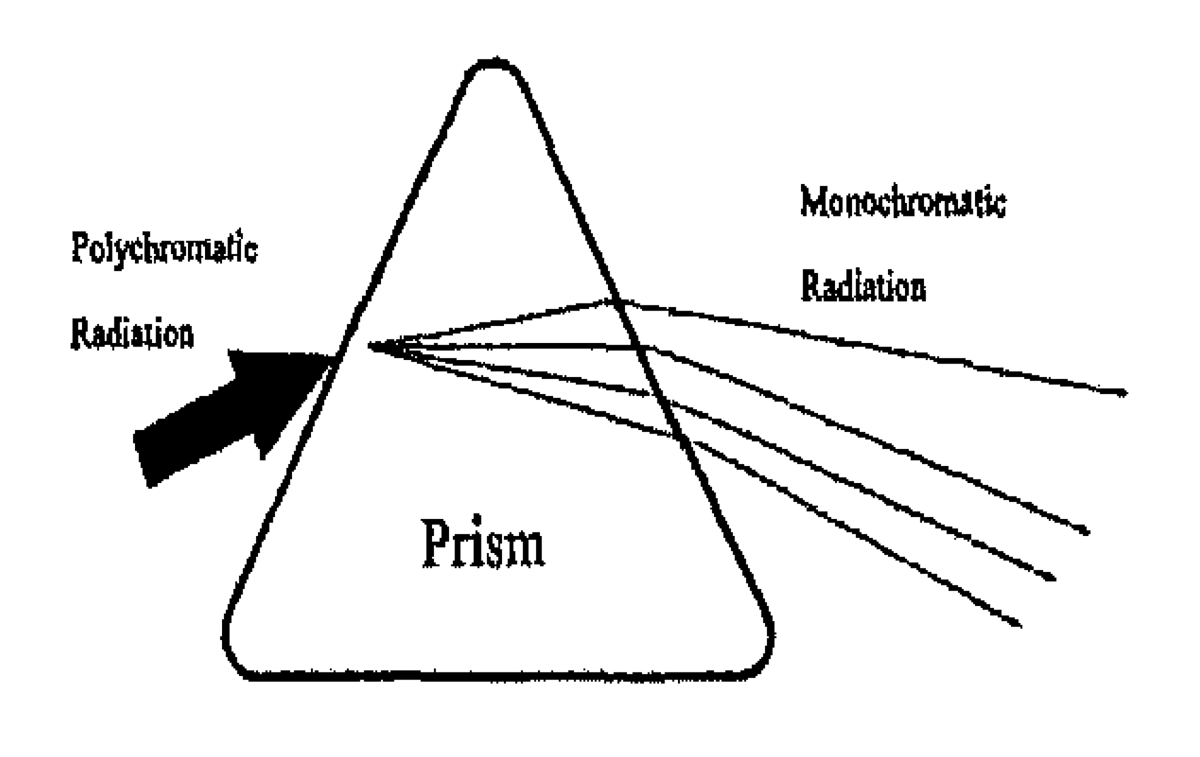
على الرغم من بساطتها وقلة تكلفتها إلا أن بها بعض القصور:

١) لا تسمح بالتغير التلقائي للأطوال الموجية ، فعلى سبيل المثال إذا تطلّب التحليل الكيميائي الانتقال بين طولين موجيين مختلفين لزم تغير المرشح.

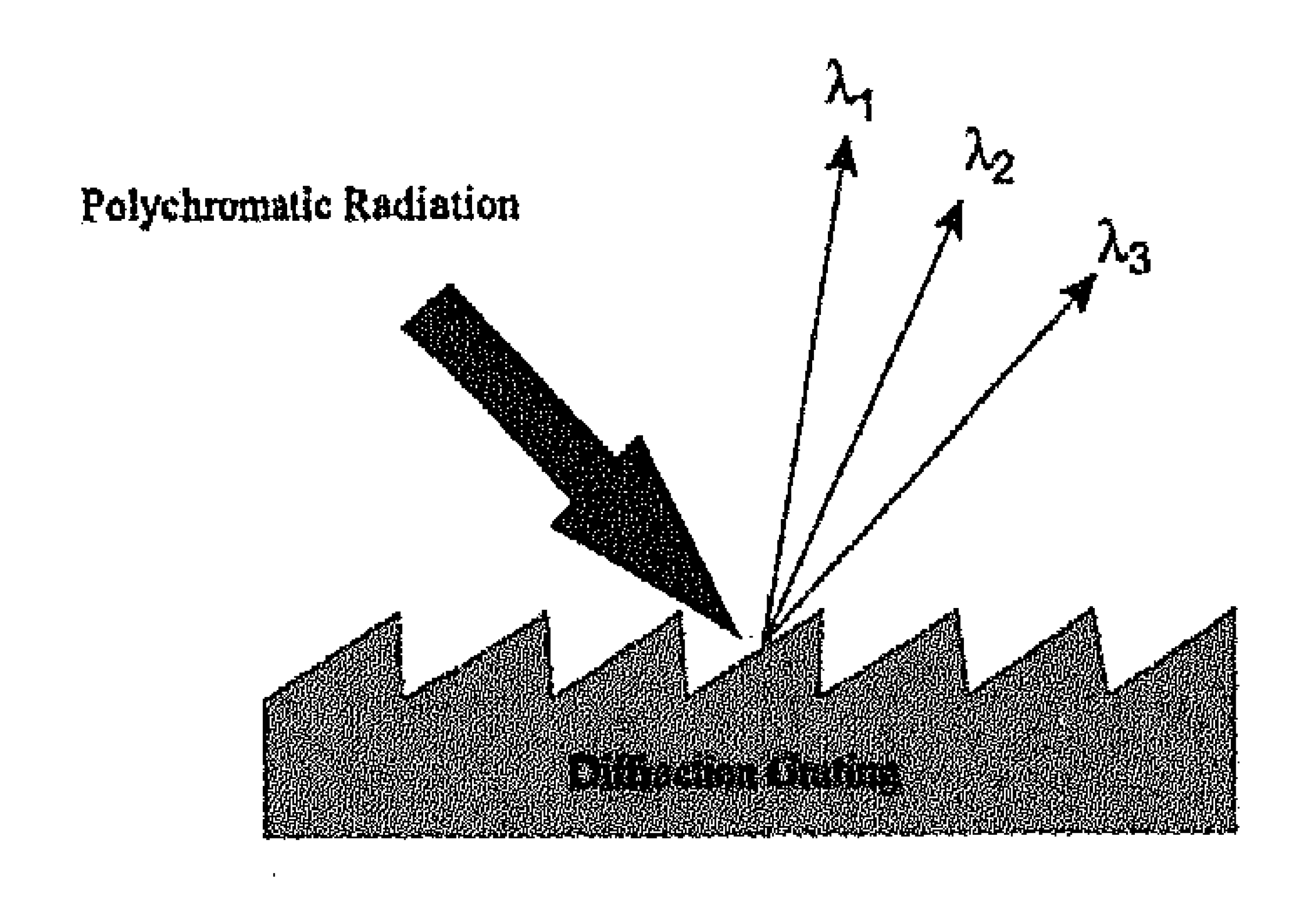
٢) أيضا من احد العيوب الأساسية أن هذه المرشحات لا تغطى جميع الأطوال الموجية.

٣,٢,٢,٢ الموحدات اللونية Monochromator

تعتبر الموحدات اللونية Monochromator أحد أفضل البدائل لتحديد الأطول الموجية حيث أنها لها القدرة على تغيير الأطوال الموجية بشكل مستمر دون الحاجة إلى إيقاف عملية القياس كما في حالة المرشحات اللونية ، والموحدات اللونية أما أن تحتوي على منشورا Prism أو شبكة الحيود Diffraction Grating وهى عبارة عن سطح عاكس مليء بالأخاديد المتوازية كما هو موضح في الشكلين التاليين.



شكل ٥: المنشور الزجاجي



شكل ٦: شبكة الحيود

تركيب وطريقة عمل الموحدات اللونية:

تتكون الموحدات اللونية من ثلاثة أجزاء رئيسية هي شق الدخول Entrance Slit وعنصر التشتيت Dispersive element وشق الخروج Exit Slit ، بالإضافة إلى وجود مجموعة من المرايا (جمع مرآة) العاكسة Collimating and focusing mirrors التي تعمل علي صف وموازاة aligning and collimating الأشعة قبل دخولها على العينة المراد قياسها، والشق عبارة عن فتحة دائرية او مستطيلة في صفيحة معتمة opaque plate ، ويتحكم شق الدخول في كمية الإشعاع النافذ داخل الموحد اللوني وكلما كان الشق أكبر كلما ازدادت شدة الإشعاع النافذ ، أما في حالة شق الخروج كلما كان الشق اكبر كلما زاد عرض النطاق الفعال effective bandwidth

يدخل المصدر الضوئي إلى الموحد اللوني من خلال شق دخول Entrance Slit والذي يقوم بإنشاء شعاع أحادي الاتجاه unidirectional beam ثم يسقط الضوء على مرآه Collimating mirror تقوم بعكس الضوء على هيئة أشعة متوازية حيث تسقط على عنصر التشتيت (سطح المنشور أو شبكة الحيود) حيث يقوم بتشتيت الضوء إلى أطواله الموجية المكونة له component wavelengths ثم تستقبله مرآه أخرى Focusing mirror تقوم

بعكسه على سطح مستوي يحتوي على شق الخروج Exit Slit ، وبدوران الموحد اللوني تتجه باقة الأطوال الموجية باتجاه شق الخروج ، وتختلف عرض النطاق الفعال للطيف الخارج من الموحد اللوني طبقا لكفاءة وقدرة عنصر التشتيت ، كما قد يوضع المرشح اللوني filter قبل الموحد اللوني monochromator من اجل زيادة كفاءة الموحد وتقليل عرض النطاق الموجي الفعال.

أنواع الموحدات اللونية:

تنقسم الموحدات اللونية إلى نوعين ؛ **الأول** هو **الموحدات اللونية ثابتة الطول الموجي Fixed Wavelength Monochromator** ويتم التحكم في الطول الموجي المطلوب يدويا ويستخدم هذا النوع غالبا في التحاليل الكمية ، أما **النوع الثاني** فهو **الموحدات اللونية الماسحة Scanning Monochromator** وهي تحتوي على الية دافعة تقوم بإدارة شبكة الحيود مما يسمح للأطوال الموجية المتتابعة بالخروج من مخرج الموحد اللوني ، ويستخدم هذا النوع في التحاليل الكيفية Qualitative Analysis .

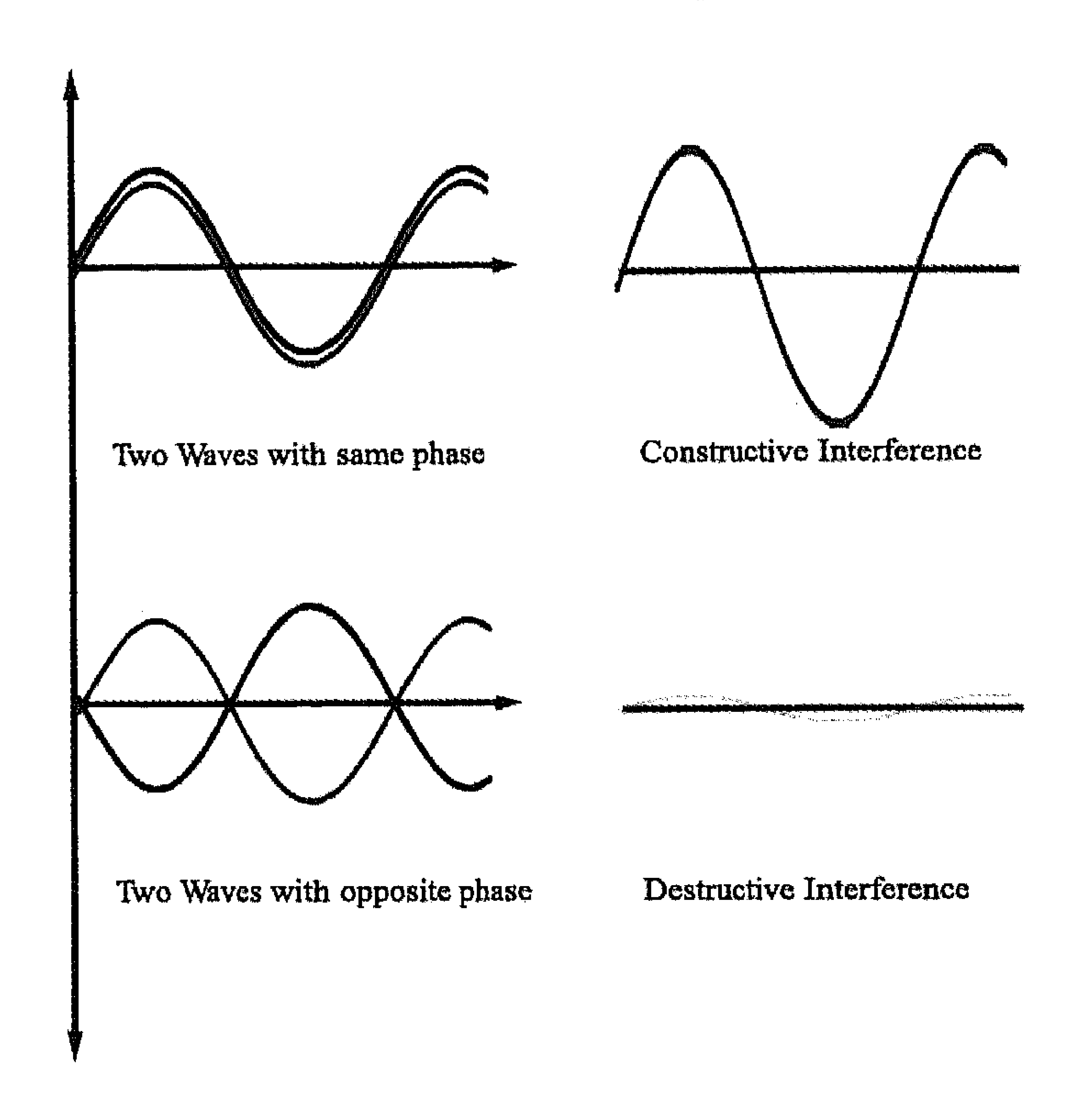
٣,٢,٢,٣ مقياس تداخل الأمواج Interferometer

قبل أن نشرح كيفية عمل هذا المحدد اللوني يجب علينا أولا أن نفهم ما هو التداخل الموجي Interferometry

ما هو التداخل الموجي Interferometry ؟

كما ذكرنا في الباب الأول أن الموجات الكهرومغناطيسية لها خواص موجية وخواص جسيمية ، الخواص الموجية تشمل التردد Frequency ، الطول الموجي Wavelength ، السعة Amplitude ، والطور Phase ، ويحدث التداخل الموجي عندما تتراكب موجتان أو

أكثر ، وقد يكون هذا التداخل بنائي Constructive Interference عندا تكون الموجتان لهما نفس التردد والسعة والطور ، أما إذا كانت الموجتان لهما نفس التردد والسعة ولكن يتضادان في الطورPhase هنا ينشأ التداخل الهدمي Destructive Interference ويوضح الشكل التالي مفهوم التداخل البنائي والهدمي.

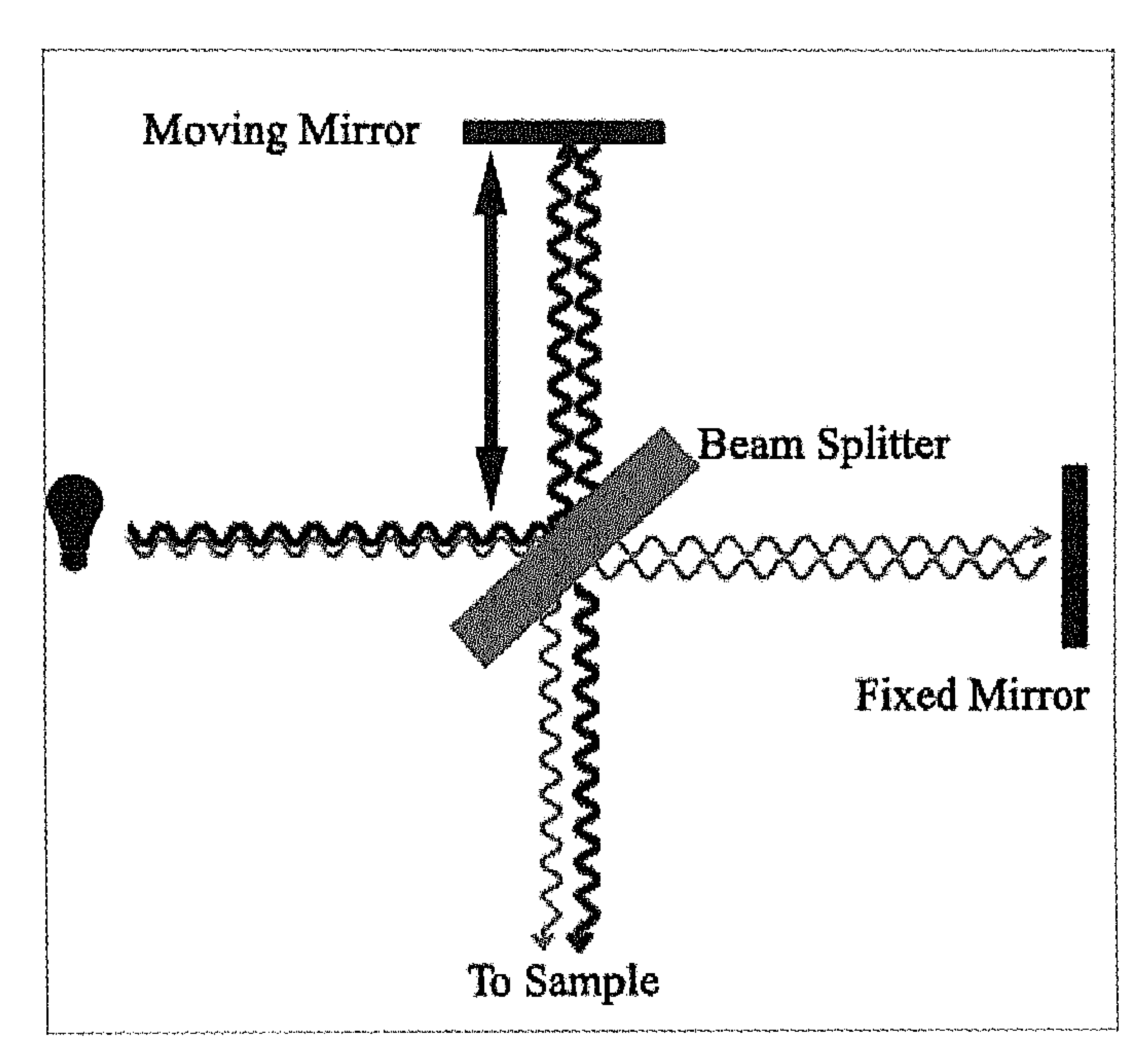


شكل ٧: التداخلات البنائية والهدمية في الأمواج الكهرومغناطيسية

طريقة عمل مقياس تداخل الأمواج:

يعتمد مقياس تداخل الأمواج على نظرية التداخل البنائي والهدمي للأمواج التي تم شرحها منذ قليل ، حيث يتم تسليط الموجات الكهرومغناطيسية على مقسم الشعاع Beam Splitter والذي يقوم بنقل نصف الشعاع إلى مرآه ثابته بينما يعكس النصف الآخر على مرآه متحركة ،

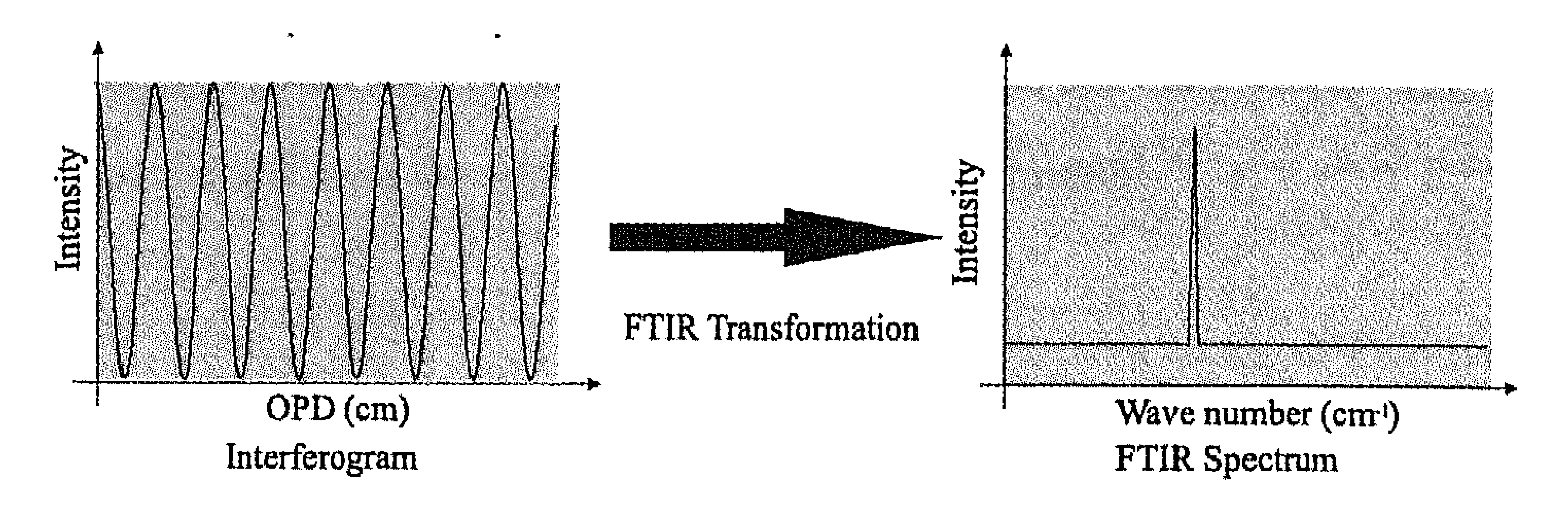
ثم تقوم المرآتين بعكس الأشعة مرة أخرى وتكون تداخلات بناءة أو هدميه تبعا لموضع المرآة المتحركة ، فإذا كانت المرآة المتحركة على مسافة متساوية من المرآة الثابتة فإن الأشعة تنعكس بنفس الطور وتكون تداخلات بناءة ، أما إذا تحركت المرآة المتحركة إلى ربع الطول الموجي كان فرق المسار الناتج نصف الطور الموجي للموجة الأخرى وكان التداخل هدمي ، ويوضح الشكل التالي عمل المقياس.



شكل ٨: طريقة عمل مقياس تداخل الأمواج

ويستخدم هذا النوع من محددات الطول الموجي في أجهزة مطياف **محوّل فورييه للأشعة تحت الحمراء** **Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR)** حيث يقوم مقياس التداخل Interferometer بتعديل الأشعة الخارجة من مصدر الأشعة تحت الحمراء منتجا ما يعرف بطيف المجال الزمني (Time domain spectrum) أو Interferogram والذي يتم تسجيله كدالة لفرق المسار الضوئي function of optical

بين المرآتين الثابتة والمتحركة path difference(OPD) ثم يتم تحويله رياضيا بعد ذلك باستخدام محول فوريبه Fourier Transform إلى طيف طبيعي Normal Spectrum كما يعرف أيضا بطيف المجال الترددي Frequency domain spectrum كما هو موضح بالشكل التالي



شكل ٩: طريقة عمل محوِل فوريبه للأشعة تحت الحمراء

<u>مميزات مقياس التداخل الموجي Interferometer</u> :

الميزة الأولى : تحسن نسبة الإشارة إلى التشويش Signal/Noise حيث قد تصل إنتاجية الإشعاع throughput إلى ما يقرب من ٢٠٠ مرة أكبر من موحدات اللون Monochromator ، وذلك بسبب أن مقياس التداخل لا يستخدم الكثير من المعدات البصرية كمداخل الدخول والخروج ، وهو ما يعرف بميزة جاكينوت Jacquinot's advantage.

الميزة الثانية: سرعة الحصول على الطيف الترددي Spectrum حيث أن جميع الترددات ترصد تلقائيا حيث أن الطيف الترددي قد يسجل في مدة ثانية واحدة في حالة مقياس التداخل الموجي Interferometer بينما قد تستغرق زمنا قدره عشر ثوان في أحسن الأحوال بواسطة الموحد اللوني الماسح Scanning monochromator وتعرف هذه بميزة فيلاجيت Fellgett's advantage .

٣,٣ الكواشف Detector

الكواشف الحديثة ماهي إلا محولات طاقة Transducer تقوم بتحويل الخواص الكيميائية أو الفيزيائية إلى إشارة كهربية يسهل قياسها مثل التيار أو الفولت ، وفى أجهزة مطياف الضوء تقوم محولات الطاقة بتحويل الإشارة المحتوية على فوتونات إلى إشارة كهربيه. ، وتنقسم محولات الطاقة إلى نوعين أساسين هما محولات الطاقة الضوئية Photon Transducer ومحولات الطاقة الحرارية Thermal Transducer .

٣,٣,١ محولات الطاقة الضوئية Photon Transducer

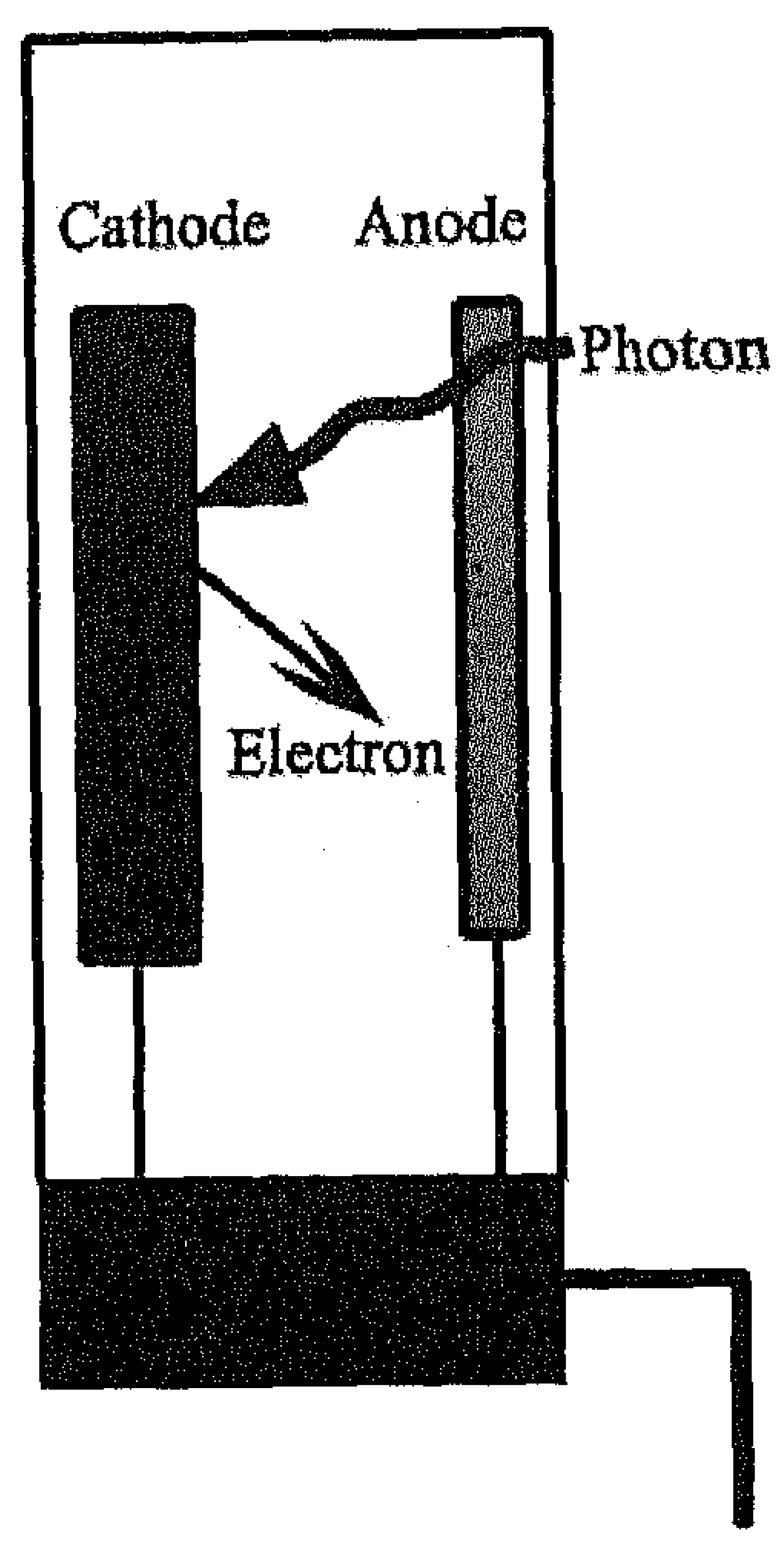
يمكن تقسيم محولات الطاقة الضوئية إلى نوعين ؛ **النوع الأول** هو الأنابيب الضوئية Phototubes والمضاعفات الضوئية Photomultipliers ، أما **النوع الثاني** فهو الصمامات الثنائية الضوئية أو ما يعرف بالديود الضوئي Photodiode.

٣,٣,١,١ الأنابيب الضوئية Phototubes

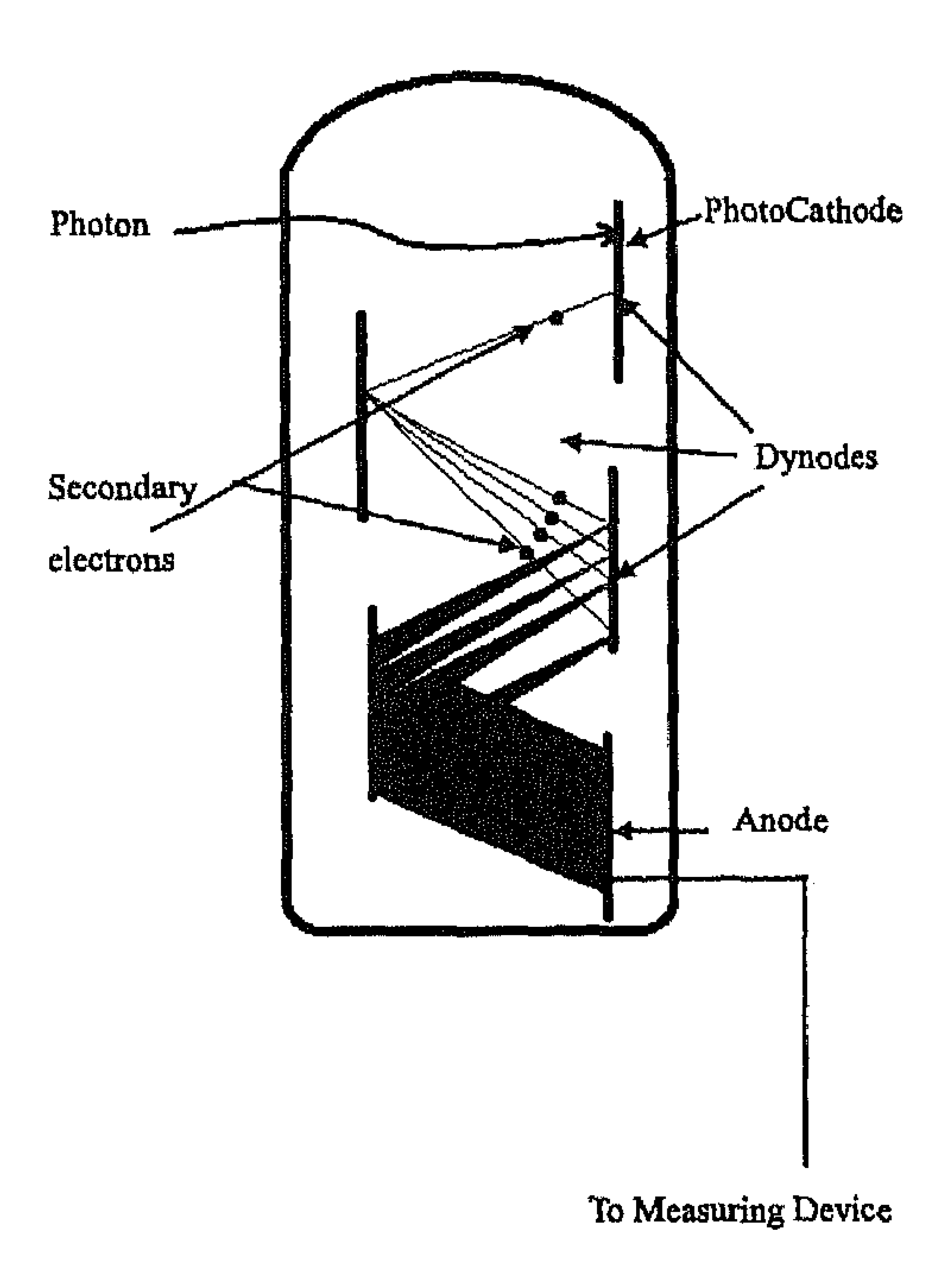
الأنابيب الضوئية (كما يطلق عليها أيضا الصمامات الضوئية) عبارة عن تجويف مفرغ من الهواء من الزجاج أو الكوارتز Quartz شديد الحساسية للضوء ويحتوي بداخله على أنود وكاثود ، ويغطى سطح الكاثود مادة مانحة للإلكترونات وتكون من المجموعة الأولى من الجدول الدوري (السيزيوم غالبا) ، وعندما تطرق الفوتونات سطح الكاثود ينتج عنه إلكترونات تعبر الفجوة ذات الضغط المنخفض بين الكاثود والأنود (تعرف باسم الداينود Dynode) وترتطم بسطح الأنود مولدة تيار كهربي ، وحيث أن كل فوتون يسبب خروج لإلكترون وحيد فإنه يمكن تقدير عدد الفوتونات تبعا لشدة التيار الكهربي المتولد.

٣,٣,١,٢ المضاعفات الضوئية Photomultipliers

هي امتداد للأنابيب الضوئية إلا أنها تحتوي على عدد من الأقطاب Dynodes مصفوفة بشكل دائري أو شكل خطي مما يؤدي إلى مضاعفة عدد الإلكترونات المتحررة نتيجة سقوط الفوتونات عليها ، فعلى سبيل مثال إذا سقط فوتون واحد على سطح المضاعف الضوئي فإنه ينتج أكثر من مليون الكترون مما يقوي الإشارة بشكل كبير مقارنة بالأنابيب الضوئية ، ويوضح الشكل التالي الفرق بين الأنابيب والمضاعفات الضوئية.



شكل ١٠: الأنابيب الضوئية



Photomultipliers Detector

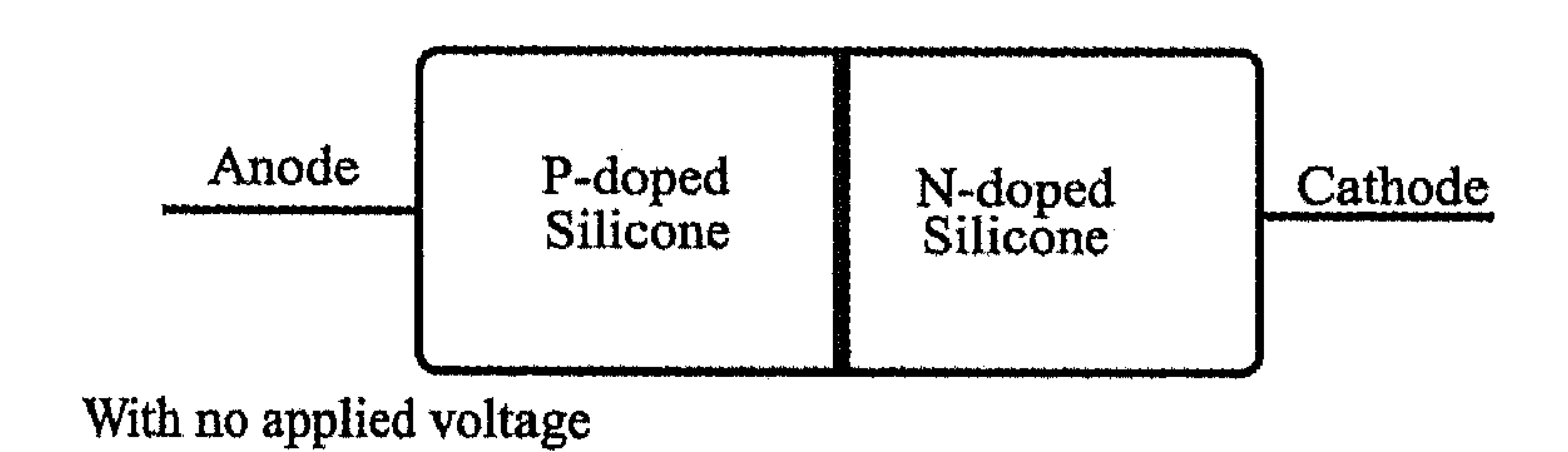
شكل ١١ : المضاعفات الضوئية

٣,٣,١,٣　　الصمامات الثنائية الضوئية Photodiode

وهي تعتبر من احد تطبيقات تكنولوجيا الشرائح السليكونية الحديثة ، وتتميز بصغر حجمها المتناهي مقارنة بالأنابيب والمضاعفات الضوئية بالإضافة أنه يمكن تجميع من ٦٤ وحتى ٤٠٩٦ صمام ثنائي بشكل مصفوفة خطية مما يجعلها تراقب جميع الأطوال الموجية في وقت واحد.

وتعتمد فكرة الصمام الثنائي Diode على وجود قطبين يعملان معا كموصل Conductor أو مقاوم Resistor طبقا لفرق الجهد الكهربي ، فصمام السليكون الثنائي Silicon Diode على سبيل المثال (بخلاف السليكون يمكن ان يستخدم أيضا الجاليوم Ge أو مركبات GaAs وغيرها) يتكون من نبيطتين (المفرد نبيطة) Semiconductor Deviceمن السيليكون أحداهما مطعمة بشكل إيجابي Positively Doped(P-Doped) عن طريق إضافة عنصر من المجموعة الثالثة من الجدول الدوري مثل الألومينيوم Aluminum او البورن Boron مما ينتج عنه ذلك فجوات الكترونية تحمل الشحنة الموجبة تتحرك خلال الشريحة ، أما النبيطة الأخرى فتكون مطعمة بشكل سلبى Negatively Doped(N-Doped) عن طريق إضافة عنصر من المجموعة الخامسة من الجدول الدوري مثل الفسفورP أو الأنتيمون (الإثمد) Sb او الزرنيخ AS مما ينتج عنه الكترونات حرة تحمل الشحنة السالبة ، وعند دمج النبيطتين معا يتكون عندنا الصمام الثنائي او الوصلة الثنائية PN Junction التي تعمل على طريقتين أمامية (موجبة) وعكسية (سالبة) ، وفيما يلى سوف نقوم بتوضيح عمل الصمام الثنائي.

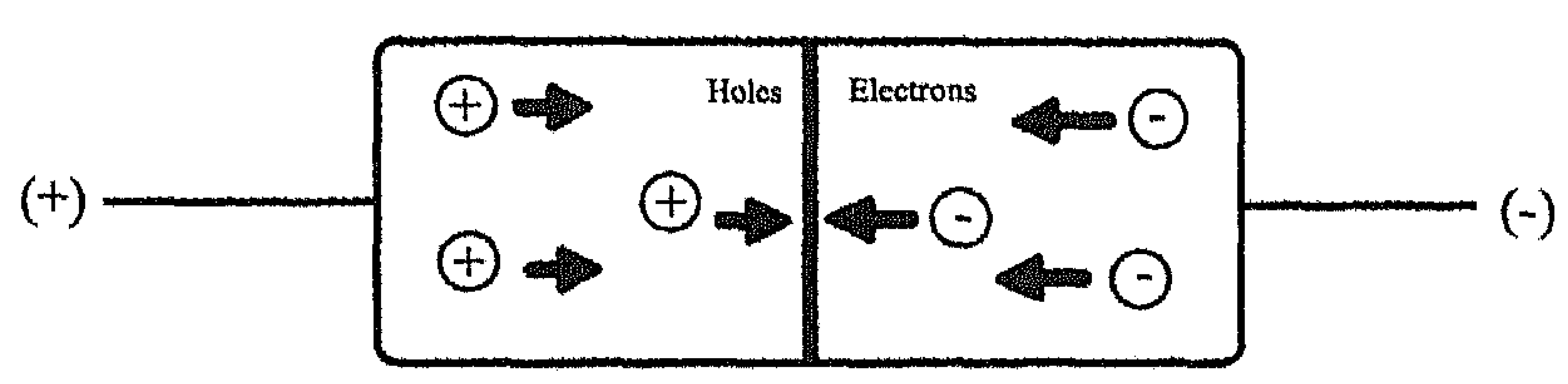
١) الصمام الثنائي في حالة عدم توصيلة بأي جهد كهربي



شكل ١٢ : الصمام الثنائي في حالة عدم التوصيل الكهربي

٢) في حالة التوصيل (التحميل)الأمامي Forward Bias

يقصد بالتحميل الامامي أي توصيل النبيطة الموجبة P-doped بجهد كهربي موجب وتوصيل النبيطة السالبة n-doped بجهد كهربي سالب ، وينتج عن هذا أن تتحرك الإلكترونات السالبة والفجوات الموجبة باتجاه مركز الوصلة الثنائية ، وبالتالي يعمل الجهاز كوصل Conductor ، إلا أن هذا النوع ليس له أهمية ككواشف ضوئية.

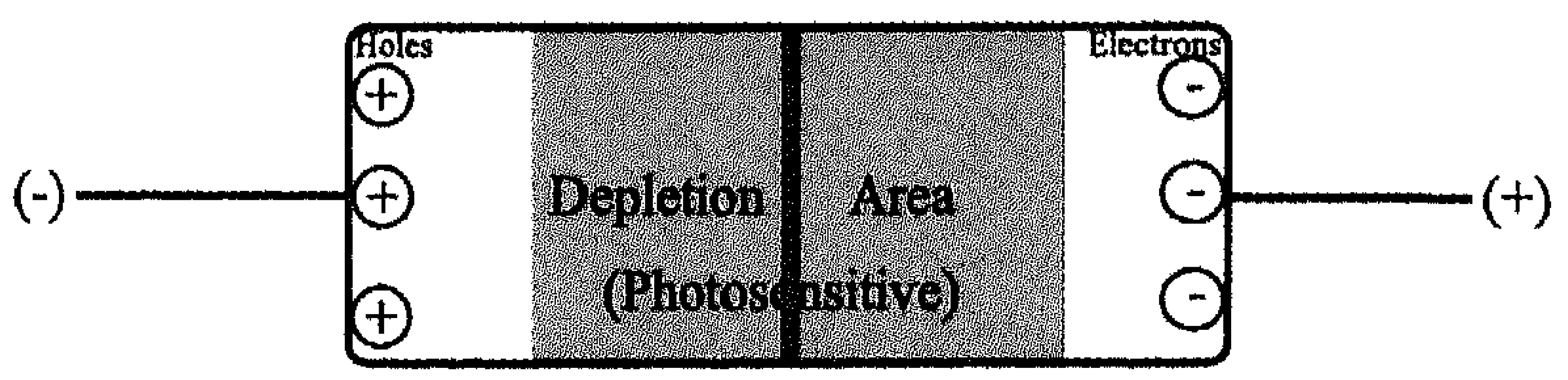


With a forward (positive) bias placed on the electrodes

شكل ١٣ : الصمام الثنائي في حالة التوصيل الكهربي الأمامي

٣) في حالة التوصيل (التحميل) الخلفي Backward bias

يتم هنا عكس الحمل أي توصيل النبيطة الموجبة P-doped بجهد كهربي سالب وتوصيل النبيطة السالبة n-doped بجهد كهربي موجب ، وينتج عن هذا أن تتحرك الإلكترونات السالبة والفجوات الموجبة باتجاه أطراف الوصلة الثنائية ، وبالتالي تنشأ منطقة وسطية مستنفذه (أي لا توجد بها إلكترونات سالبة أو فجوات موجبة) تسمى منطقة النضوب Depletion region وهنا يعمل الجهاز كمقاوم resistor .

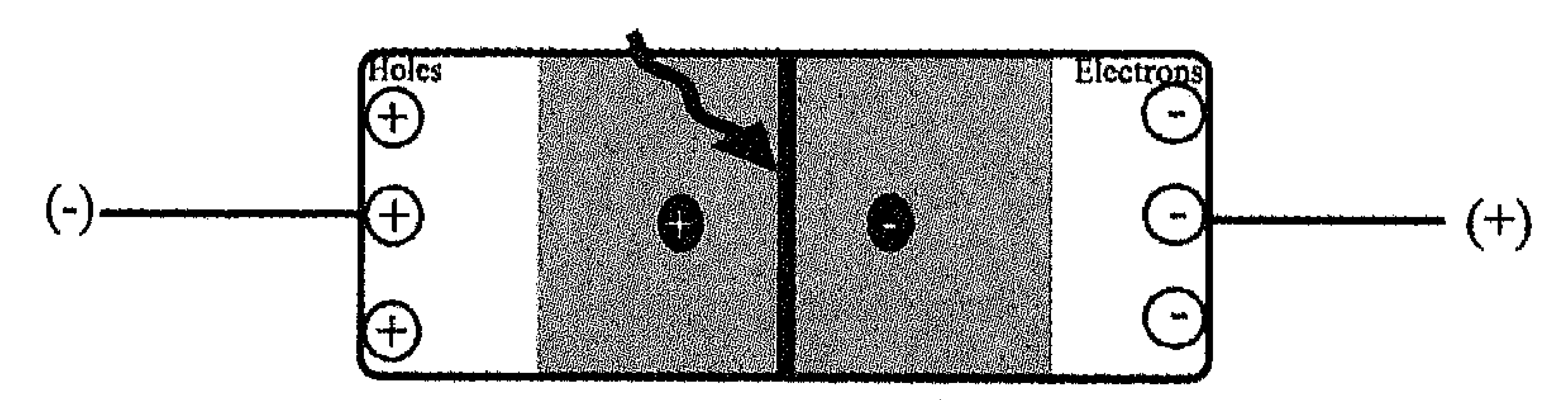


With a reverse (negative) bias placed on the electrodes

شكل ١٤ : الصمام الثنائي في حالة التوصيل الكهربي الخلفي

٤) عند سقوط فوتون على سطح الصمام الثنائي

عندما يسقط فوتون على منطقة النضوب فإنه يتولد الكترونات سالبة وفجوات موجبة تتحرك باتجاه الأطراف مولدة تيار كهربي تتناسب شدته مع عدد الفوتونات الساقطة على الصمام الثنائي



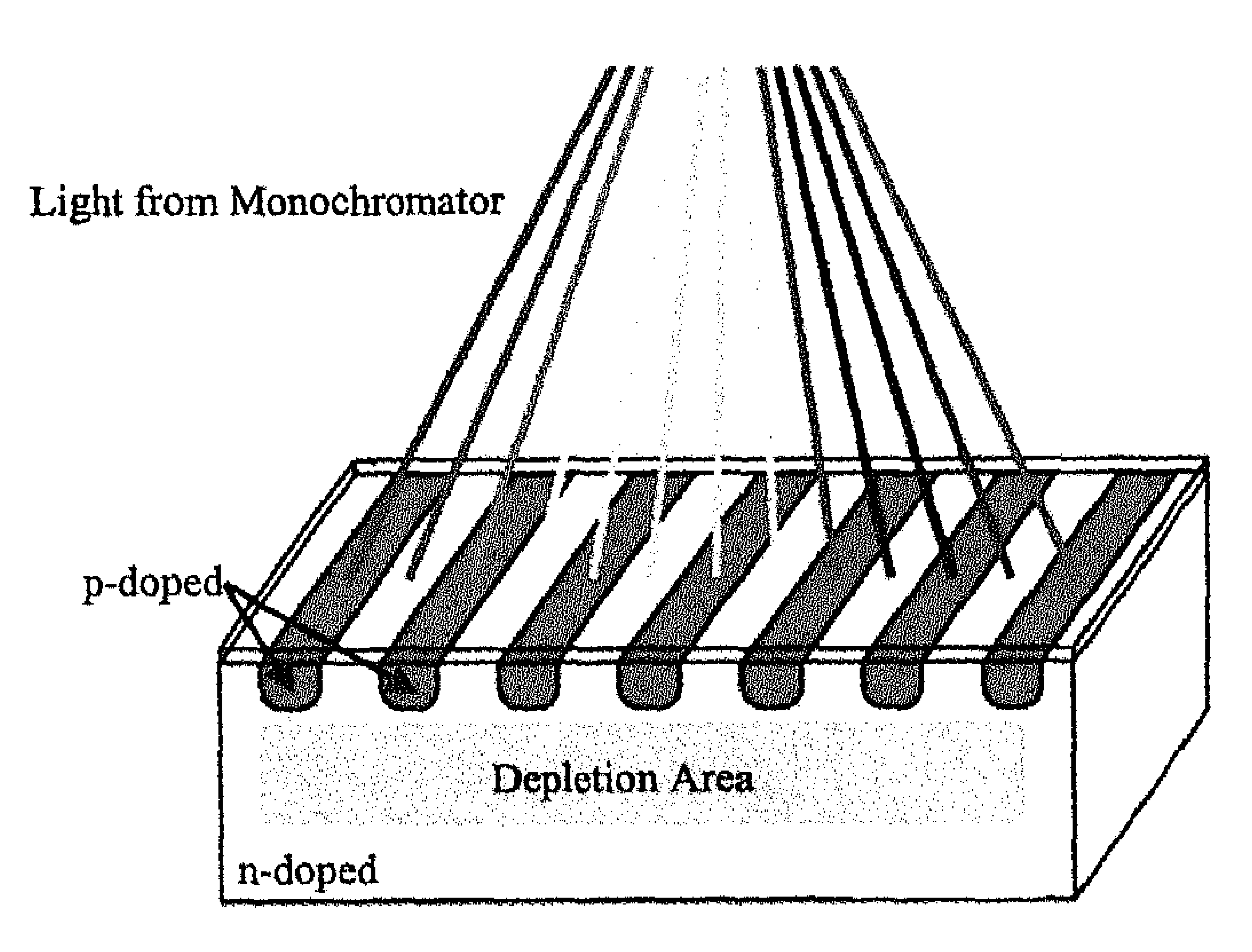
The current generation due to a photon strikes the depletion region

شكل ١٥ : الصمام الثنائي عند سقوط فوتون عليه في حالة التوصيل الكهربي الخلفي

وعلى الرغم من ان الصمامات الثنائية الضوئية أكثر حساسية من الانابيب الضوئية إلا أنها أكل كفاءة من المضاعفات الضوئية حيث انها لا تحتوي على مضخمات الإشارة ، إلا أن هناك الكثير من التحسينات أضيفت إليها من أجل زيادة كفاءتها وفعاليتها ن وسوف نتطرق فيما يلي إلى هذه الأنواع:

٣,٣,١,٣,١ مصفوفة الصمامات الثنائية الخطية Linear Diode Array (LDA)

تتكون مصفوفة الصمامات الثنائية الخطية من عدد كبير من الصمامات الثنائية يتم تنظيمها بشكل خطي مما يسمح لها بكشف عدد كبير من الأطوال الموجية بشكل تلقائي، ومن ثم قياس جميع الأطوال الموجية للعينة في نفس اللحظة ، وعلى الرغم من تلك الميزة الرائعة مقارنة بكاشف المضاعفات الضوئية إلا أن كاشف المضاعفات الضوئية يتميز بأنه أعلى حساسية وأقل في تشويش الخلفية كما يتميز بمدى ديناميكي عالي larger dynamic range (**ملحوظة**: المدى الديناميكي يقصد به النسبة بين أكبر وأقل قيمة متغيرة يمكن قياسها) ويوضح الشكل التالي الصمامات الثنائية الخطية.



شكل ١٦: مصفوفة الصمامات الثنائية الخطية

٣,٣,١,٣,٢ أجهزة نقل الشحنات Charge-Transfer Devices (CTDs)

عكف العلماء والباحثون على تطوير نوعية جديدة من الصمامات الثنائية بحيث تلافى عيوب الصمامات الثنائية الخطية من حيث قلة المدي الديناميكي وضعف الحساسية وانخفاض نسبة الإشارة إلى التشويش وفى نفس الوقت تكون لها مميزات المضاعفات الضوئية من حيث تضخيم الإشارة واطلق عليها الصمامات الثلاثية أو p-i-n diode.

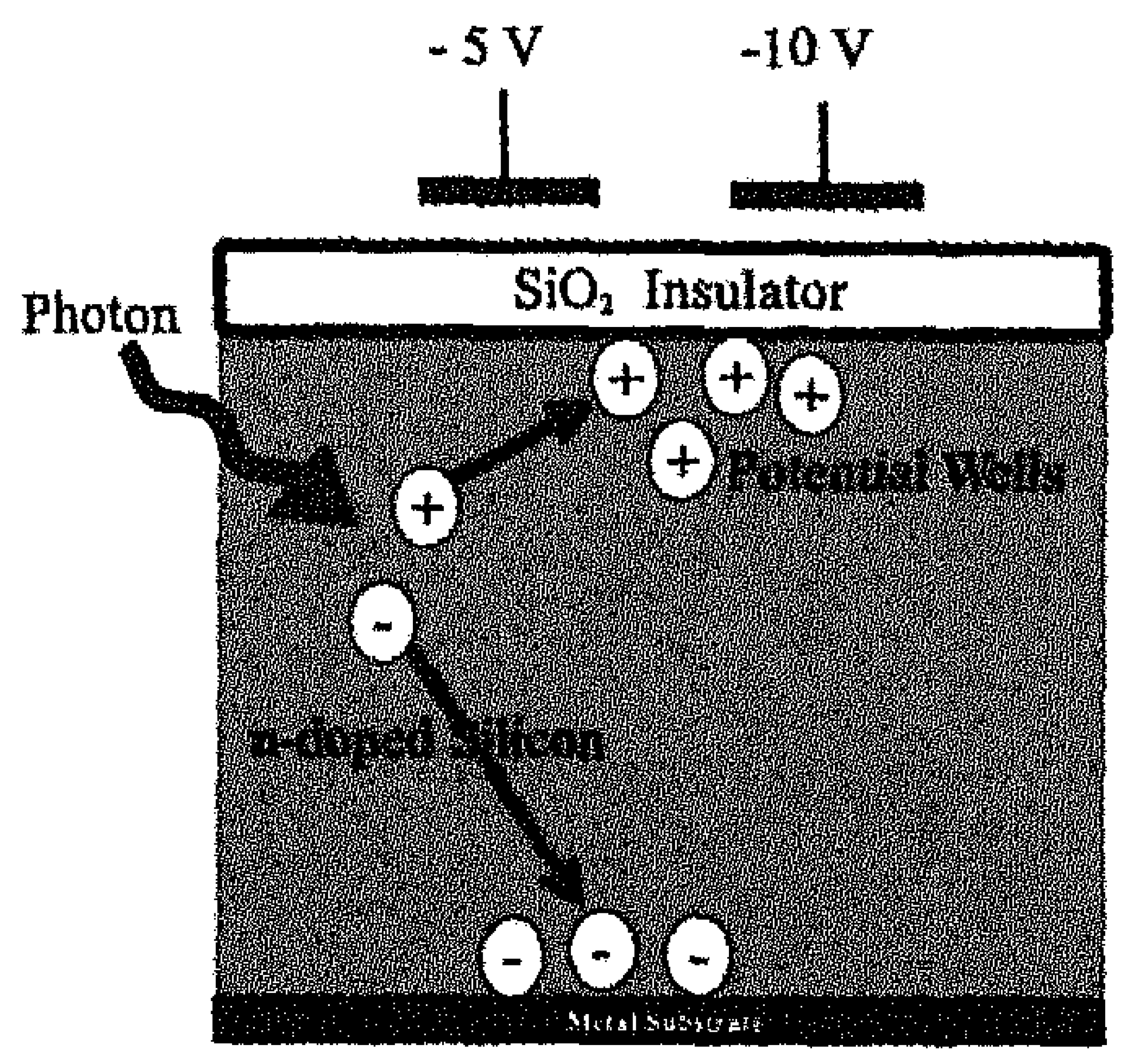
ويندرج تحت هذه النوعية من الكواشف نوعان أساسيان هما كواشف حقن الشحنة Charge Injection Devices (CID) و كواشف الشحنة المقترنة Charge Coupled Devices (CCD) ، وكنتيجة لهذه المميزات وانخفاض تكلفة تصنيعها تدريجيا حلت محل المضاعفات الضوئية.

وتحتوي كواشف نقل الشحنات على آلاف الوحدات الصغيرة يطلق على كل منها عنصورة (بكسل Pixel تنظم على شكل مصفوفة ثنائية الأبعاد وتمثل كل عنصورة فيها كاشف بذاته، وفيما يلي سيتم توضيح كل نوع على حدة.

٣,٣,١,٣,٢,١ كواشف حقن الشحنة (Charge Injection Devices (CID

تتكون كواشف حقن الشحنة من نبيطة سالبة من السليكون n-doped silicon ، وعند سقوط فوتون عليها فإنه ينشأ الكترون سالب يتجه نحو القاعدة الموجبة الشحنة Positive metal substrate ويندثر ، كما تتكون فجوة موجبة تتجه نحو ما يسمى بالآبار الجهدية Potential wells وهي منطقة تنشأ أسفل القطب السالب المعزول عن النبيطة السالبة بواسطة طبقة من أوكسيد السليكون، وهنا يعمل كمكثف كهربائي Capacitor .

عندما يتجمع عدد من الإلكترونات الناتجة من اصطدام الفوتون فإن قطب الجهد الكهربي السالب (-٥ فولت) يتم فصله ثم يقاس جهد المكثف عند (-١٠ فولت) حيث يتناسب جهد المكثف طرديا مع عدد الفجوات الموجبة المتكونة وبعد القياس يتم تصفية الفجوات الموجبة من كواشف شحن الشحنة CID ، ثم يكون الجهاز مستعدا لعملية قياس جديدة ، ويوضح الشكل التالي تركيب وطريق عمل كواشف حقن الشحنة.



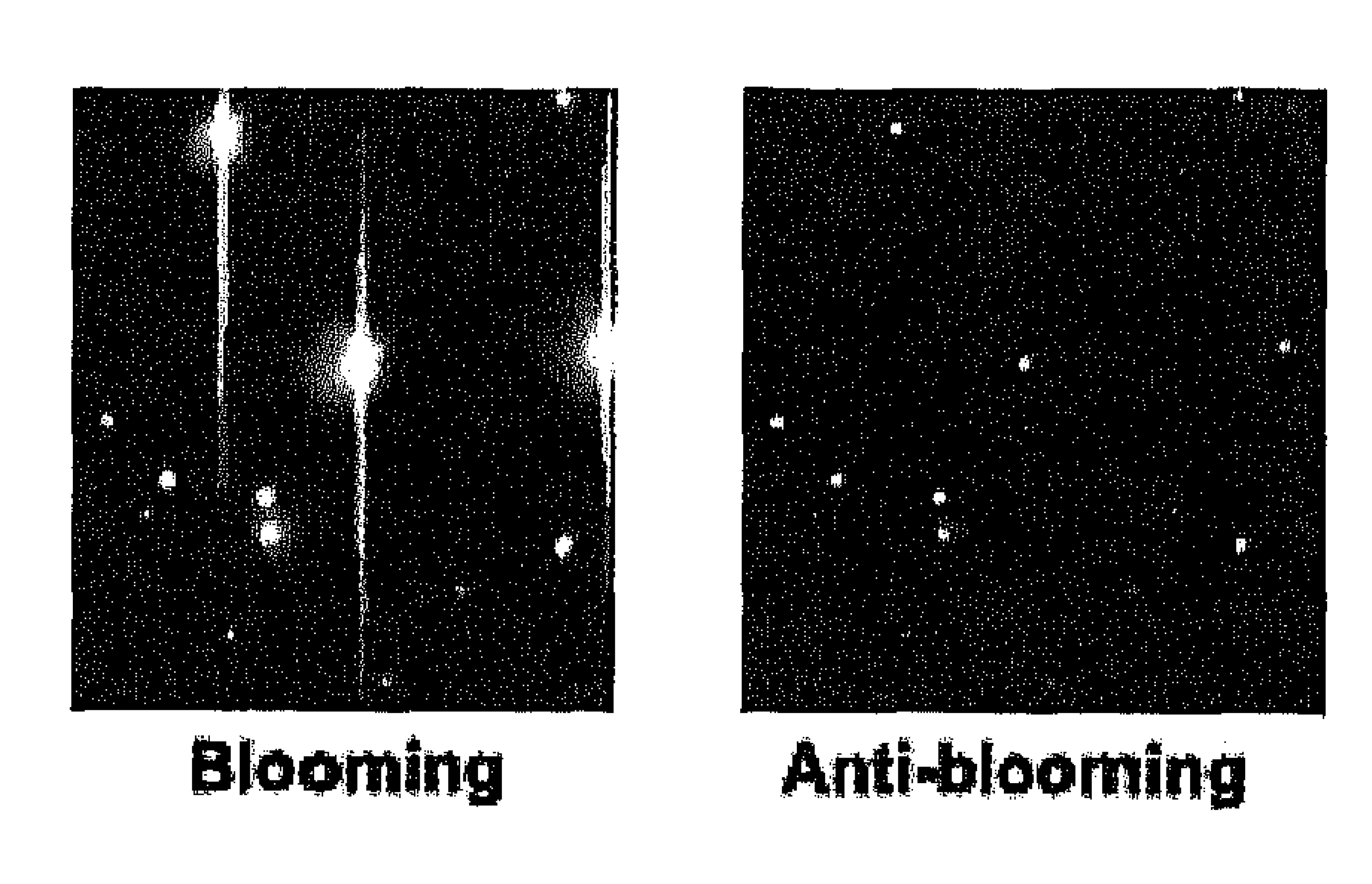
Charge Injection Device (CID) Pixel

شكل ١٧ : كاشف حقن الشحنة

مميزات كواشف حقن الشحنة:

تتمتع كواشف حقن الشحنة بأن لها خاصية القياس المستمر حيث انه يمكن استئناف عملية القياس بإعادة توصيل قطب الجهد الكهربي السالب (-٥ فولت) وبالتالي فإنه يمكن تضخيم الإشارة بإحدى طريقتين ؛ إما أن يتم القياس لفتره زمنية محدده ، أو أنا أن يكون القياس مستمرا حتى تتجمع عدد من الفجوات يكفي الإشارة المطلوبة. وحيث أن الشارة المتجمع يمكن ان تقرأ مرارا وتكرارا حتي يتم الحصول على القدر المطلوب لذلك فإن كواشف حقن الشحنة تتميز بانها غير مهلكة للشحنات Non-Destructive .

كما تمتاز أيضا بخاصية مكافحة السطوع Anti-blooming ، ويقصد بالسطوع Blooming الخطوط الساطعة او اللامعة bright stripe التي تمتد من جسم متألق ، وتنشأ هذه الظاهرة نتيجة تسلط ضوء قوي على أحد العنصورات pixel بحيث يكون هذا الضوء أكبر مقدرة العنصورة مما يؤدي إلى تألق هذه العنصورة ، وتظهر مشكلة هذا السطوع عندما يؤدي إلى التعتيم على إشارة ضعيفة week signal من طول موجي مرغوب في العنصورة المجاورة مما يؤثر على جودة القياس ، وخاصية مكافحة السطوع التي تتميز بها كواشف حقن الشحنة ناشئة عن بنية الرقاقة chip architecture حيث أن كل عنصورة محاطة ب بطبقة من الأكسيد السميك thick oxide يعمل كمجال لوقف فيضان الشحنة ، ويوضح الشكل التالي ظاهرتي السطوع وتأثير مكافحة السطوع.



شكل ١٨ : ظاهرتي السطوع ومكافحة السطوع في كواشف حقن الشحنة

عيوب كواشف حقن الشحنة :

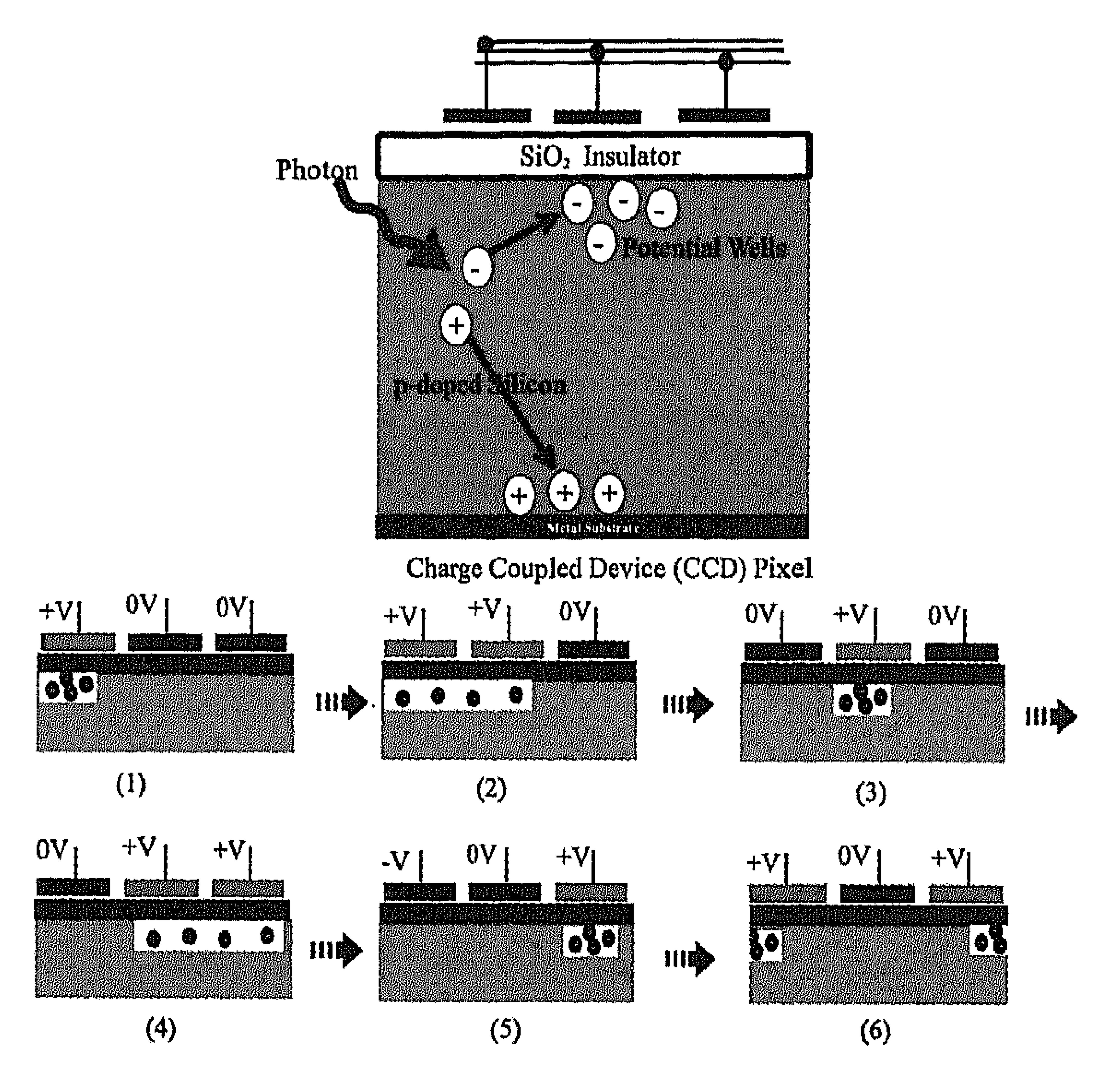
يعيب كواشف حقن الشحنة ارتفاع التشويش الحراري high thermal noise وقد تم التغلب على هذه المشكلة بتبريد الكاشف إلى درجة حرارة النيتروجين السائل (حوالي -١٩٦ درجة مئوية).

٢,٢,٣,١,٣,٣ كواشف الشحنة المقترنة(أو المزدوجة) Charge Coupled Devices (CCD)

تختلف كواشف الشحنة المقترنة CCD عن كواشف حقن الشحنة في أنها تستخدم نبيطة موجبة P-doped silicon وليست سالبة كما الحال في كواشف CID وتتكون من مصفوفة أحادية أو ثنائية الأبعاد تحتوي علي آلاف العنصورات (البيكسلات) Pixels كل منها تمثل نبيطة موجبة تعمل كمكثف Capacitor ، وتتصل كل عنصورة بثلاثة أقطاب جهدية تصل بدائرة ثلاثية الدرجات تستخدم لنقل الشحنات من اليسار إلى اليمين من خلال عملية تبديل الجهود على الإلكترونات.

وعلى خلاف كواشف حقن الشحنة CID التي تتميز بأنها غير مهلكة للشحنات non-destructive فإن كواشف الشحنة المقترنة مهلكة للشحنات destructive وبالتالي فإنه يمكن للكاشف أخذ قراءة واحدة فقط ومن ثم فإن إطالة مدة قياس العينة ليس لها أي اهمية تذكر من حيث جودة القراءة على عكس كواشف CID. كما يعيب كواشف الشحنة المقترنة أنها ليست مقاومة للسطوع كما في كواشف حقن الشحنة ، إلا أنه يمكن التغلب على هذا العيب عن طريق وضع كاشف الشحنة المقترنة على نفس خط شق مقياس الطيف spectrograph slit وبالتالي يؤدي السطوع الناتج من زيادة الشحنة المتعلقة بطيف ضوئي إلى زيادة المجال الديناميكي للجهاز.

إلا أنه في أواخر عام ٢٠٠٠ م قامت بعض الشركات بتطوير هذا النوع من الكواشف حيث أصبح يحتوي على مليون ومائة ألف عنصورة pixels تغطى ٩٦% من الطيف المقاس ، ويوضح الشكلان التاليان تركيب وطريقة عمل كواشف الشحنة المقترنة.



شكل ١٩ : طريقة عمل كاشف الشحنة المقترنة

٣,٣,١,٣,٢,٣ كواشف الشحنة المقترنة ذات المصفوفة المجزأة

Segmented Array Charge Coupled Devices (SCD)

هي أحد التصميمات التي أدخلت على كواشف الشحنة المقترنة بحيث ترتكز العنصورات Pixels في أماكن الأطوال الموجية المفضلة فقط وقد تم تحيد عدد العنصورات بها بحيث تكون ٦٣٣٦ عنصورة وهو عدد قليل نوعا ما ، لكن كما قلنا ربما لا نحتاج إلى عدد أكبر حيث أن العنصورات مرتكزه في أماكن الأطوال الموجية المفضلة ، وهذا العدد القليل نوعا ما يؤدي إلى سرعة معالجة البينات الناتجة عن القياس وبالتالي تحسين جودة القياس ، إلا أن هذه الميزة

تشكل عيبا في الوقت نفسه حيث أنها تقيد اختيار الاطوال الموجية وتقلل من مرونة القياس كما يعيبها أيضا انها تغطي ٥،٧% فقط من الأطوال الموجية المطلوب قياسها.

الخلاصة

- تشترك أجهزة قياس الطيف الموجي في العديد من المكونات الأساسية مثل مصدر الطاقة اللازم للعينة ووحدة لتحديد نطاق ضيق من الموجات الكهرومغناطيسية بالإضافة إلى الكاشف ومعالج البيانات.
- تنقسم مصادر الطاقة إلى أربعة أقسام رئيسية هي مصادر طاقة إشعاعية ومصادر طاقة حرارية ومصادر طاقة كهروحرارية ومصادر طاقة كيميائية.
- تنقسم مصادر الطاقة الإشعاعية إلى مصادر مستمرة ومصادر خطية ، ويقصد بالمصادر المستمرة تلك التي يصدر عنها إشعاع يغطى قطاع عريض من الأطوال الموجية ، أما المصادر الخطية فتلك التي يصدر عنها إشعاع بطول موجى محدد.
- تنقسم مصادر الطاقة الحرارية إلى قسمين هما اللهب والبلازما.
- تنقسم مصادر الطاقة الكيميائية إلى قسمين التألق الكيميائي والتألق البيولوجي بينما تمثل أفران الجرافيت مثال الطاقة الكهرومغناطيسية.
- تعمل محددات الطول الموجي على السماح لمجموعة ضيقة من الأطول الموجية فقط للمرور من خلالها على أن تتميز هذه المجموعة الضيقة من الاطوال الموجية بطول موجة اعتباري وعرض نطاق فعال وأعلى إنتاجية من الإشعاع وتتميز محددات الطول الموجي المثالي بخاصيتين ؛ الأولى هي الإنتاجية العالية من الإشعاع مما يسمح بمرور كمية كبيرة من الفوتونات إلى المحدد وبالتالي تقوى الإشارة ويقل تشويش الخلفية وخاصية عرض نطاق فعال مما يزيد من قدرة الفصل الموجي.

- توجد ثلاثة أنواع أساسية لمحددات الطول الموجي هى المرشحات وموحدات اللون ومقياس تداخل الأمواج.
- تنقسم المرشحات إلى نوعين مرشحات الامتصاص ومرشحات التداخل وتتميز المرشحات التداخلية بضيق النطاق العرضي الفعال لها كما تتميز أيضا بالإنتاجية العالية.
- تنقسم الموحدات اللونية إلى الموحدات اللونية ثابتة الطول الموجي ويفضل استخدامها في التحاليل الكمية والموحدات اللونية الماسحة ويفضل استخدامها في التحاليل الكيفية.
- يستخدم مقياس تداخل الامواج في أجهزة مطياف محوِل فورييه للأشعة تحت الحمراء ويتميز بتحسن نسبة الإشارة إلى التشويش وسرعة الحصول على الطيف الترددي.
- تعتمد فكرة عمل الكواشف على محولات الطاقة التي تقوم بتحويل الخواص الكيميائية أو الفيزيائية إلى إشارة كهربية يسهل قياسها مثل التيار أو الفولت ، وتنقسم محولات الطاقة إلى نوعين أساسين هما محولات الطاقة الضوئية ومحولات الطاقة الحرارية.
- تنقسم محولات الطاقة الضوئية إلى نوعين ؛ **النوع الأول** هو الأنابيب الضوئية والمضاعفات الضوئية ، أما **النوع الثاني** فهو الصمامات الثنائية الضوئية أو ما يعرف بالديود الضوئي .
- تتميز الصمامات الثنائية الضوئية بصغر حجمها المتناهي مقارنة بالأنابيب والمضاعفات الضوئية بالإضافة أنه يمكن تجميع عدد كبير من الصمامات الثنائية في مصفوفة خطية لمراقبة جميع الأطوال الموجية في وقت واحد.

الباب الثالث

الأجهزة المعتمدة على الامتصاص الطيفي

الفصل الأول

مبادئ ومفاهيم

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- شروط امتصاص الطيف الضوئي بواسطة المادة.
- الفرق بين المستويات الإلكترونية والمستويات الاهتزازية
- خواص الأشعة تحت الحمراء وتأثيرها على الطاقة الاهتزازية للمركبات.
- خواص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركبات والذرات.
- الفرق بين النفاذية والامتصاصية وكيفية حساب كل منهما.
- قانون بير لقياس التركيزات ومميزاته وعيوبه.

٢ ماهي الشروط اللازمة لامتصاص الطيف الضوئي ؟

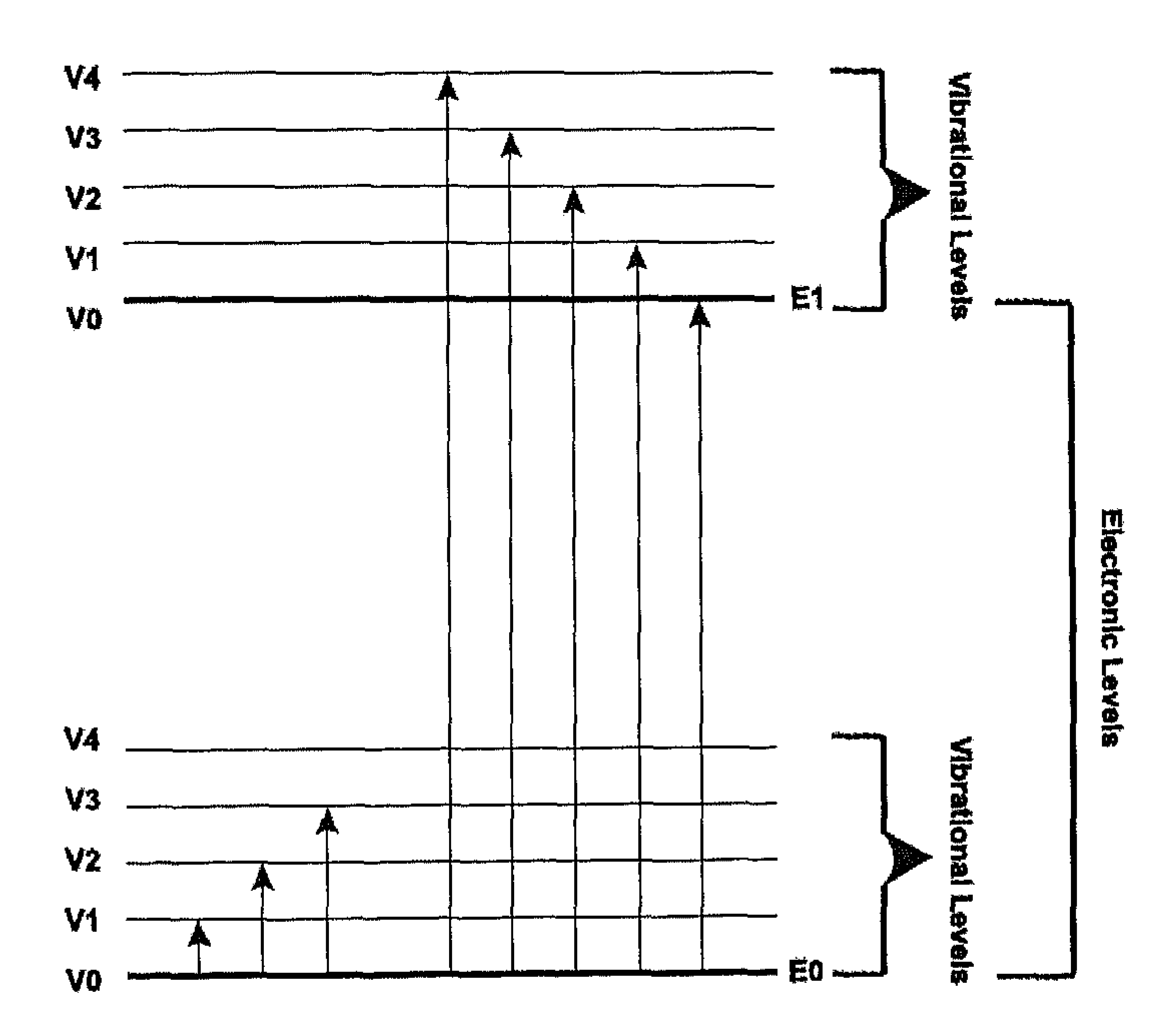
يوجد شرطان أساسيان لأي مادة أو حليلة Analyte لكي تمتص الطيف الضوئي (ملحوظة: يطلق مصطلح حليلة على المادة التي يجري تحليلها) :

<u>الشرط الأول</u> هو أن تتوافر آلية لتفاعل المجال الكهربي أو المغناطيسي بالمادة أو الحليلة Analyte ، فعلى سبيل المثال تتفاعل الموجات المرئية وفوق البنفسجية ultraviolet and

visible radiation بالحلائل عن طريق الطاقة الإلكترونية electronic energyلإلكترونات التكافؤ valence electrons ، في حين تؤثر الأشعة تحت الحمراء Infrared radiationعلى طاقة الاهتزاز vibrational energy لروابط الحلائلAnalytes' bonds

<u>الشرط الثاني</u> فهو أن طاقة المجال الكهربي او المغناطيسي الممتصة يجب أن تطابق فرق الطاقة بين مستويين الطاقة المحددين الكمthe analytes quantized energy states .

ونلاحظ هنا ان مستويات طاقة الاهتزاز أصغر كثيرا من المستويات الإلكترونية بل وتعتبر جزءا منها ويوضح الشكل التالي مستويات طاقة الاهتزاز والمستويات الإلكترونية لمركب ما.



شكل ٢٠: مستويات طاقة الاهتزاز والمستويات الإلكترونية

٣ طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات والأيونات متعددة الذرات

كما ذكرنا مسبقا أن الأشعة تحت الحمراء تؤثر على طاقة الاهتزاز Vibrational Energy (v=0) للمركبات والأيونات متعددة الذرات ، حيث أن جميع هذه المركبات تكون طاقتها الاهتزازية صفر عند درجة حرارة الغرفة ، ولانتقال جزئ من الحالة الاهتزازية الأرضية ground vibrational state إلى الحالة الاهتزازية الأولى المثارة first vibrational excited state (v = 1) يستوجب عليه امتصاص طاقة ضوئية تعادل الفرق بين المستويين الاهتزازيين وتساوي هذه الطاقة hv_0 ، حيث أن h هو ثابت بلانك ، و v_0 هو التردد الاهتزازي الرئيسي fundamental vibrational frequency ،ويمكن تمثيل هذه الطاقة بالمعادلة التالية

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h v_0$$

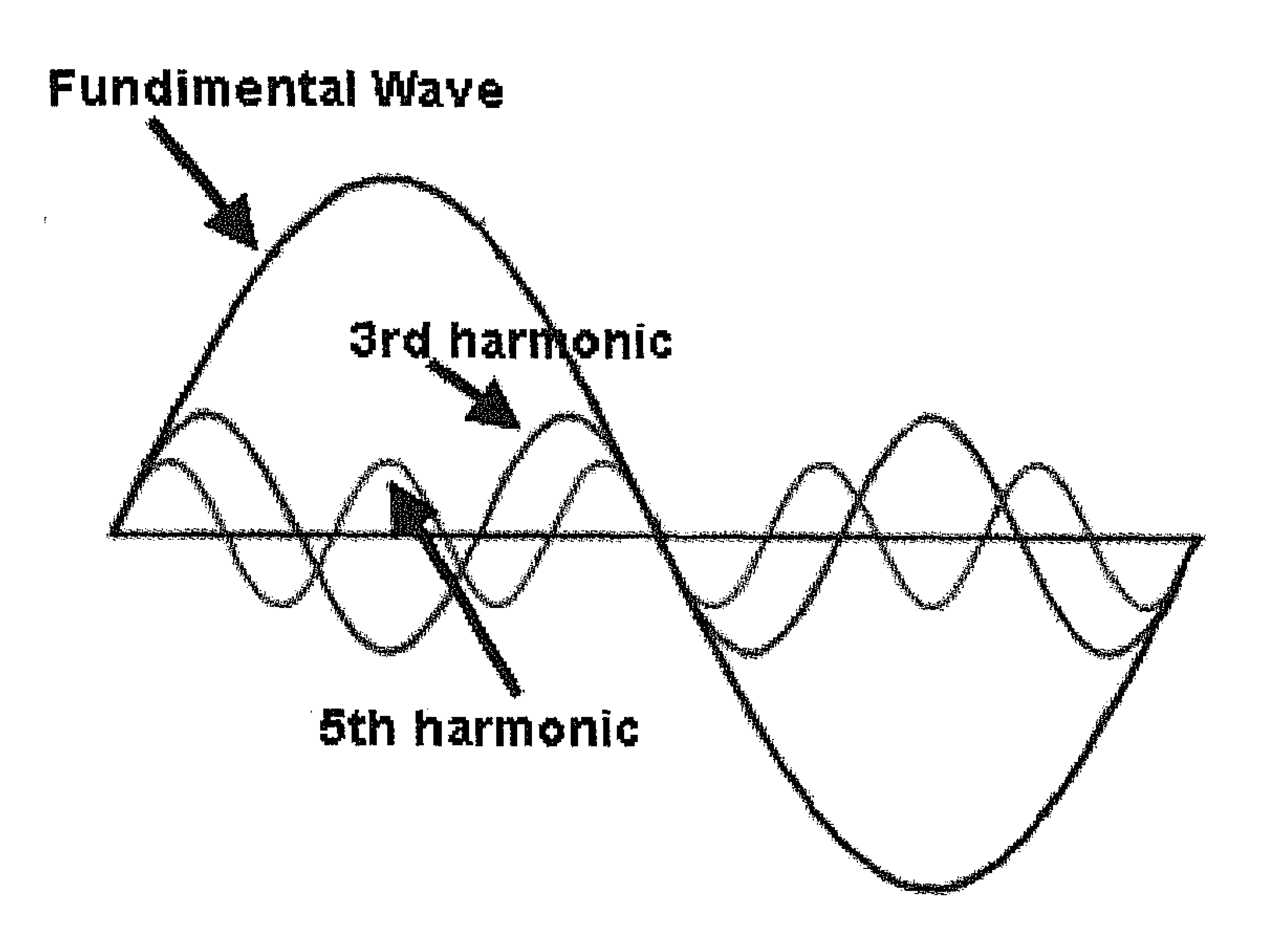
حيث أن E_v : هي الطاقة للأشكال الاهتزازية المسموح بها The energy for allowed vibrational modes.

و v : هو عدد الكم الاهتزازي The vibrational quantum number

و V_o : هو التردد الاهتزازي الرئيسي للرابطة Bond's fundamental vibrational frequency ويتم تقديره طبقا لنوع الرابطة وكتله الذرات على طرفي الرابطة ، فعلى سبيل المثال الروابط المفردة كتلك الموجودة في جزئ الإيثان Ethan تمتص طاقة أقل من الرابطة الثنائية الموجودة في جزئ الأثيلين Ethylene أما الرابطة الثلاثية كتلك الموجودة في جزيء الأسيتيلين Acetylene فهي تمتص أكبر قدر من الأشعة تحت الحمراء ، وذلك لان الرابطة الثلاثية أقوي من الثنائية والمفردة.

وتنشأ خطوط الامتصاص الرئيسية fundamental absorption lines عن انتقال في المستوي الاهتزازي بمقدار واحد فقط (Δv is ±1) ، أما تلك الخطوط الضعيفة التي تنشأ عن

انتقال في المستوى الاهتزازي بمقدارين أو أكثر (Δv is ±2 or ±3) يطلق عليها النغمات التوافقية Overtones



شكل ٢١ : الموجة الأساسية والنغمات التوافقية للموجة

ويجدر بالذكر أنه إذا كان الجزيء على شكل خطي linear فإن عدد اشكال الاهتزازات الطبيعية الممكنة possible normal vibrational modes تساوي ثلاثة أضعف عدد الذرات مطروحا منه العدد خمسة (3N – 5) ، أم إذا كان الجزيء غير خطي non-linear فإن عدد أشكال الاهتزازات الطبيعية الممكنة تساوي ثلاثة أضعاف عدد الذرات مطروحا منه العدد ستة (3N – 6) ، فعلى سبيل المثال مركب مثل البنزين benzene (C6H6) يحتوي على ١٢ ذرة وهو مركب حلقي أي أنه غير خطي وبتطبيق المعادلة السابقة نجد أن عدد أشكال الاهتزازات الطبيعية الممكنة ثلاثون اهتزازا إلا أنه ليست جميعها تؤدي إلى امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

٤ طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركبات والأيونات متعددة الذرات

عندما يمتص جزيء ما أو أيون طيف مرئي أو فوق بنفسجي فإنه ينتج عن ذلك حدوث تغير في شكل الكترونات التكافؤ للمركب ، ومن المعلوم أن الكترونات التكافؤ في أي جزيء عضوي أو آنيون غير عضوي تشغل أوربتالات سيجما المرتبطة bonding Sigma σ (أقوى أنواع الروابط التساهمية وتنتج من تداخل رأس-رأس بين المداران إس S المكونان لها) أو أوربتالات باي المرتبطة π bonding pi (الرابطة باي (π) تحدث الرابطة عند حدوث تداخل جانبي بين مدارين p) أو الأوربتالات الجزيئية الغير مرتبطة nonbonding, n, molecular orbitals . أما الأوربتالات الجزيئية الغير المرتبطة مثل أوربتالات سيجما الغير مشغولة Unoccupied sigma antibonding, σ* و أوربتالات باي الغير مرتبطة π* فهي تقع في منطقة قريبة جدا من الأوربتالات المرتبطة سيجما وباي وتكون طاقتها قريبة جدا مما يمكن انتقال الكترون من أوربتال مشغول إلى آخر غير مشغول ، وبالتالي فأنه يمكننا القول بأنه توجد أربعة أنواع للانتقال بين مستويات الطاقة في الجزيئيات عند تعرضها للطيف المرئي أو فوق البنفسجي وهذه الانتقالات هي $\sigma \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \sigma^*, \pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$ إلا أن أكثرهم أهمية هي $n \rightarrow \sigma^*, \pi \rightarrow \pi^*$ وذلك لأنها تشتمل على مجموعات وظيفية functional groups مميزة للحليلة Analyte ، ويطلق على تلك الروابط والمجموعات الوظيفية التي تثار بواسطة امتصاص الأطياف المرئية والفوق بنفسجية مصطلح حاملات اللون Chemophore

سـؤال هام

لماذا يتميز العديد من الفلزات الانتقالية transition metals كالنيكل والكوبالت والنحاس بتكوين محاليل ملونة ؟

الإجـابة

بسبب امتصاص ذرات هذه الفلزات للطيف المرئي وذلك بسبب انتقال الكترونات تكافئها بين الأوربتالات دي d orbitals.

الشـرح

من المعروف أن الفلز الحر يحتوي على خمس أوربتالات من النوع d تكون جميعها متساوية في الطاقة ولكن وجود جزيئات المذيب كالماء مثلا يؤدي إلى انقسام هذه الأوربتالات إلى مجموعتين او اكثر تختلف في الطاقة وبالتالي يحدث انتقال d-d والذي يسبب ظهور اللون.

من المصادر المهمة الأخرى لامتصاص الفلزات الأطياف المرئية والفوق بنفسجية ما يسمي بنقل الشحنة charge transfer حيث أن امتصاص الطيف الضوئي يؤدي في هذه الحالة إلى انتقال الإلكترون من الفلز إلى المذيب solvent أو للربيطة (اللجين) ligand.

الســــــؤال الثاني

لماذا دائما تظهر نطاقات الامتصاص absorption bands للطيف المرئي والفوق بنفسجي أعرض بكثير من نطاقات الأشعة تحت الحمراء ؟

الإجــــــــابة

بسبب أن الانتقال بين مستويات الطاقة الإلكترونية دائما يشتمل على انتقال بين مستويات طاقة الاهتزاز وتكون النتيجة مجموعة كبيرة من نطاقات الامتصاص القريبة جدا من بعضها فتندمج مع بعضها البعض لتكون نطاق عريض ، راجع الشكل السابق المبين لمستويات طاقة الاهتزاز والمستويات الإلكترونية في مركب ما.

٥ طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للذرات

من المعلوم حتما أن امتصاص الطيف الضوئي يؤدي إلى انتقال الإلكترون من مستويات الطاقة الأقل إلى مستويات الطاقة الأعلى ولكن هذا ليس معناه ان هذه العملية مطلقة تماما بل إنها محكومة حيث أن الانتقالات المسموح بها تكون بمقدار واحد فقط في عدد الكم أي أنه يمكن انتقال إلكترون من الأوربتال s إلى الأوربتال p فقط وغير مسموح له بالذهاب إلى الأوربتال d ، فإذا أخذنا ذرة الصوديوم ذات الإحدى عشر إلكترون على سبيل المثال نجد أن الترتيب الإلكتروني لها هو $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^1$ فنجد أن الإلكترون الموجود في الأوربتال $3S^1$ يمكن أن يثار إلى المستوي 3p أو المستوي 4P فقط ولا يمكن أن يثار إلى المستوي 3d لان في هذه الحالة يكون فرق عدد الكم أكبر من واحد ، وجدير بالذكر أن الإلكترون المثار يكون في وضع غير مستقر ويعود سريعا خلال $١٠^{-٧}$ ـــ $١٠^{-٨}$ ثانية لوضعة المستقر في الحالة الأرضية وبالتالي يفقد هذه الطاقة المكتسبة على هيئة فوتون

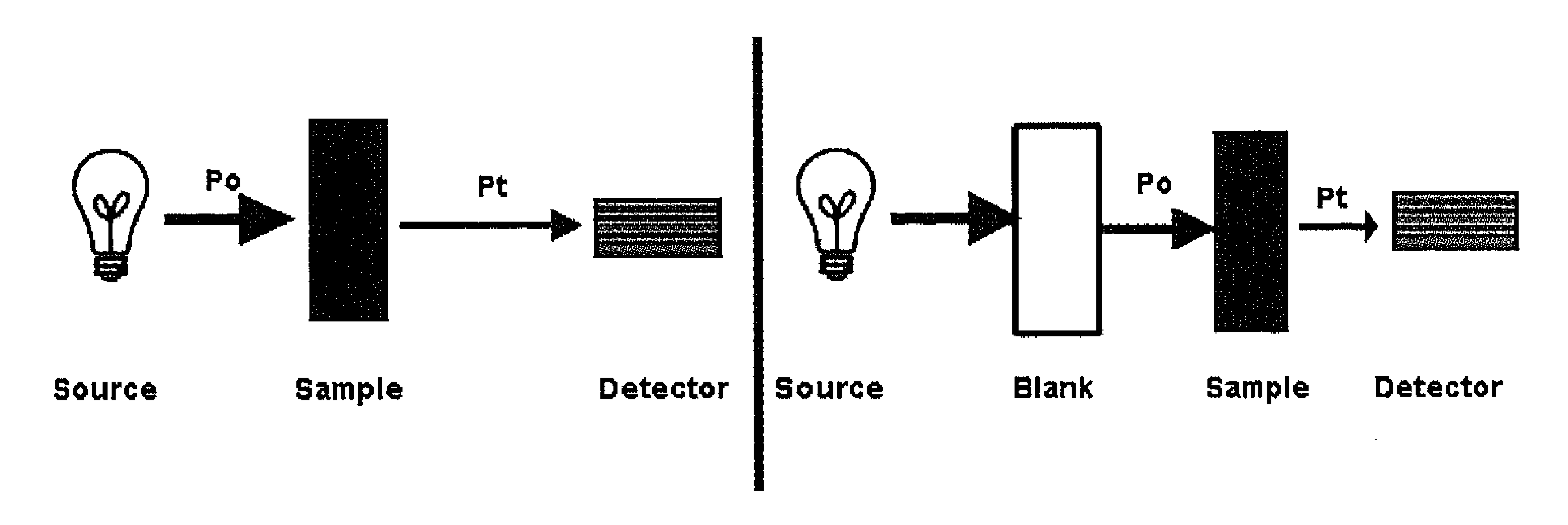
ضوئي ، ويختلف الطيف الضوئي للذرات عن الجزيئات في أنه خطي أي أنه ضيق جدا نتيجة لفرق الطاقة الثابت بين المستوى المثار والمستوى الأرضي.

٦ امتصاص ونفاذية الطيف الضوئي

عندما تمر الموجات الكهرومغناطيسية خلال عينة ما ، فإنها تتعرض للامتصاص بواسطة جسيمات هذه العينة ثم ينفذ مالم يمتص من هذه الموجات ، وبالتالي فإنه يمكن تحليل المادة كميا Quantitatively طبقا للامتصاص Absorption والنفاذية Transmittance.

٦,١ النفاذية Transmittance

يقصد بنفاذية الموجات الكهرومغناطيسية هي النسبة بين قوة الشعاع الكهرومغناطيسي الخارج من العينة P_t إلى قوة الإشعاع الساقط على العينة من المصدر P_0 ، ولتعويض الجزء الفاقد من الإشعاع من عوامل أخري غير المادة الممتصة فإنه يجب استخدام ما يسمي بالفارغ (فارغ الطريقة أو البلانك method blank) وتعتبر قوة الشعاع النافذ منه P_o هي قوة الإشعاع الساقط على العينة P_t كما هو موضح بالشكل التالي.



شكل ٢٢ : نفاذية الموجات الكهرومغناطيسية

٦,٢ الامتصاصية Absorption

تعتبر الامتصاصية هي الوحدة المفضلة للتحاليل الكمية وذلك لأنها تتناسب طرديا مع تركيز الحليلة Analyte من خلال القانون التالي:

$$A = -\log \frac{P_T}{P_0} = \log \frac{P_0}{P_T}$$

مثال: احسب مقدار الامتصاص لعينة إذا علمت إن مقدار النفاذية لنفس العينة يساوي ٣٠%

الحل:

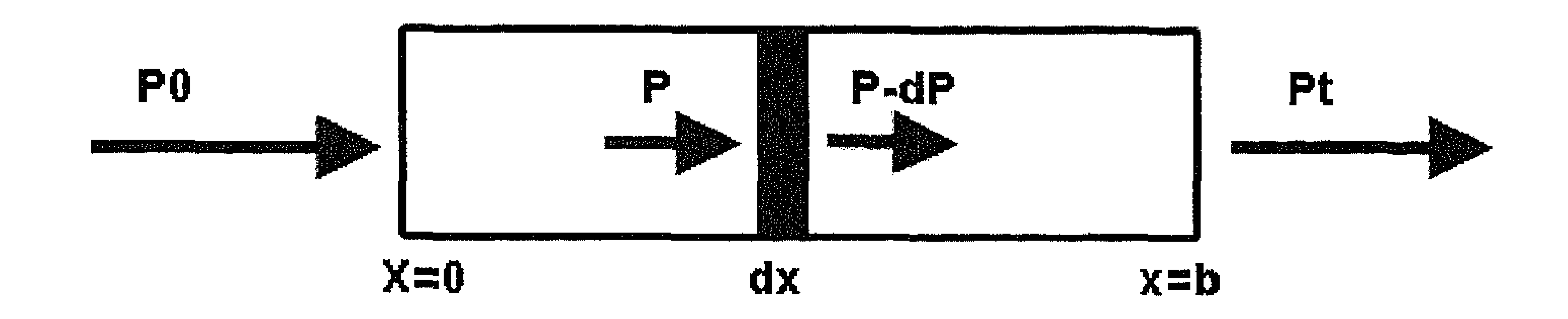
$$A = -\log \frac{P_T}{P_0} = \log \frac{P_0}{P_T} = \log \frac{100}{30} = 0.52$$

ملحوظة هامة:

نلاحظ انه في حالة تقدير الامتصاص لذرة ما (مثل الامتصاص الذري في مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer) فإننا نستخدم مصدرا خطيا Line Source وليس مصدرا مستمرا Continuous Source ، وذلك لأنه حتي في حالة أفضل أنواع الموحدات اللونية Monochromator فإننا نجد ان الطيف الناتج يكون اكبر بمقدار قد يصل إلى ألف مرة من الطيف الخطي الذري ، وبالتالي فإن نسبة الشعاع النافذ إلى الشعاع من المصدر تساوي واحد تقريبا وتكون نسبة الامتصاص فعليا صفر.

٧ قانون بير للعلاقة بين الامتصاص والتركيز Beer's Law for the relation between absorption and concentration

ينص قانون بير Beer's Law أنه في حالة مرور شعاع موحد اللون Monochromatic Radiation خلال طبقة رقيقة من العينة ذات سمك dx فإن هذا الشعاع تقل قوته بمقدار P-dP حيث يتناسب مقدار النقص في قوة الإشعاع تناسبا طرديا مع كل من سمك العينة dx وتركيز الحليلة C.



شكل ٢٣: توضيح قانون بير

ويمكن إثبات هذه العلاقة من خلال الاشتقاقات التالية:

$$\frac{-dP}{P} = \alpha C dx \quad where\ \alpha\ is\ \text{Proportionality Constant}$$

$$\int_{P=P0}^{P=Pt} \frac{dP}{P} = \alpha c \int_{x=0}^{x=b} dx$$

$$\ln\left(\frac{P_0}{P_T}\right) = \alpha b C$$

$A = abC$ where a is the analyte's absorptivity with units of cm^{-1} $conc^{-1}$

$A = \varepsilon bC$ where ε is the analyte's absorptivity with units of cm^{-1} M^{-1}

مثـــــــال توضيحي

إذا فرضنا أن معك عينة تركيزها ١٠* ١٠-٣ مولر Molar ، فإذا فرضنا أن هذه العينة وضعت في خلية العينة أو Cuvette ذات مسار ضوئي wavelength يساوي واحد سم وتم قياس الامتصاصية عند طول موجي ٥٠٠ نانوميتر فكانت نتيجة الامتصاصية تساوي ٠,٥ ، فهل يمكنك حساب معامل الامتصاصية المولارية molar absorptivity عند هذا الطول الموجي.

الحـــــــل

$$\because A = \varepsilon bC \qquad , \text{So } \varepsilon = \frac{A}{bC} = \frac{0.5}{(1.00\ cm)(10*10^{-3}\ M)} = 50\ cm^{-1}M^{-1}$$

٧,١ قصور قانون بير Limitations to Beer's Law

طبقا لقانون بير فإن منحنى المعايرة بين امتصاصية مادة وتركيزها يناسب طرديا مع تركيز المادة بحيث يكوّن خطا مستقيما يتقاطع مع المحور الرأسي (الامتصاصية) عند النقطة صفر ويكون ميله slope هو معامل الامتصاصية المولارية ε مضروبا في سمك المسار الضوئي للعينة ، إلا أنه يوجد في بعض الأحيان حيودا عن الخط المستقيم نتيجة وجود بعض العيوب او القصور في قانون بير ، حيث يشمل قانون بير على ثلاثة أنواع من القصور ؛ قصور أساسي وقصور كيميائي وقصور آلي متعلق بأجهزة القياس.

٧،١،١ القصور الأساسي لقانون بير Fundamental Limitations to Beer's Law

من العيوب الأساسية لقانون بير أنه ينطبق فقط في حالة التركيزات الصغيرة للمادة وذلك للأسباب التالية:

١) زيادة تركيز المحلول يؤثر على سلوك الجسيمات وتصبح غير مستقلة مما يحدث نوع من التأثير المتبادل بينهم يؤثر تبعا على معامل الامتصاصية المولارية ε .

٢) السبب الآخر هو اعتماد معامل الامتصاصية المولارية على معامل الانكسارreflective index والذي يتغير بتغير تركيز المحلول ، أما في حالة المحاليل قليلة التركيز فإن معامل الامتصاصية لا يتأثر.

٧،١،٢ القصور الكيميائي لقانون بير Chemical Limitation to Beer's Law

يظهر الحيود في قانون بير بشكل واضح إذا كانت المحاليل في حالة تفاعل متوازن equilibrium reaction وذلك لوجود طرفي المعادلة في حالة توازن كل طرف يقوم

بامتصاص الطيف بمعامل امتصاصية مختلف ، فعلى سبيل المثال إذا قمنا ببناء منحني المعايرة calibration curve لحمض ضعيف week acid (HA) فسنجد أنه يوجد في حالة اتزان مع القاعدة المرفقة conjugate base (A^-) وبالتالي ستتأثر امتصاصية المحلول تبعا لتركيز كل من الحمض الضعيف وقاعدته المرفقة طبقا للمعادلات التالية:

$$HA + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$A = \varepsilon_{HA} b C_{HA} + \varepsilon_A b C_A$$

$$C_{total} = C_{HA} + C_A$$

$$C_{HA} = \alpha_{HA} C_{total}$$

$$C_A = (1 - \alpha_{HA}) C_{total}$$

$$A = \varepsilon_{HA} b \alpha_{HA} C_{total} + \varepsilon_A b (1 - \alpha_{HA}) C_{total}$$

$$A = (\varepsilon_{HA} \alpha_{HA} + \varepsilon_A - \varepsilon_A \alpha_{HA}) b C_{total}$$

$$A = \varepsilon_A b C_{total}$$

مما سبق يتبين لنا أن امتصاصية الحمض الضعيف تتأثر بمعامل الامتصاصية للقاعدة المرفقة وللتغلب على تلك المشكلة يتوجب استخدام منظم الأس الهيدروجيني pH buffer .

٣،١،٧ القصور الآلي لقانون بير Instrumental Limitation to Beer's Law

يوجد قصوران آليان جوهريان لقانون بير:

القصور الأول: الضوء الشارد Stray radiation

يقصد بالضوء الشارد أي ضوء أو شعاع يدخل المسار الضوئي للجهاز خلاف المصدر نفسه وينشأ نتيجة قصور في محددات الطول الموجي ينتج عنها تسريب الضوء داخل الجهاز وتؤدي إلى قيمة مضافة لقوة الإشعاع كما في المعادلة التالية:

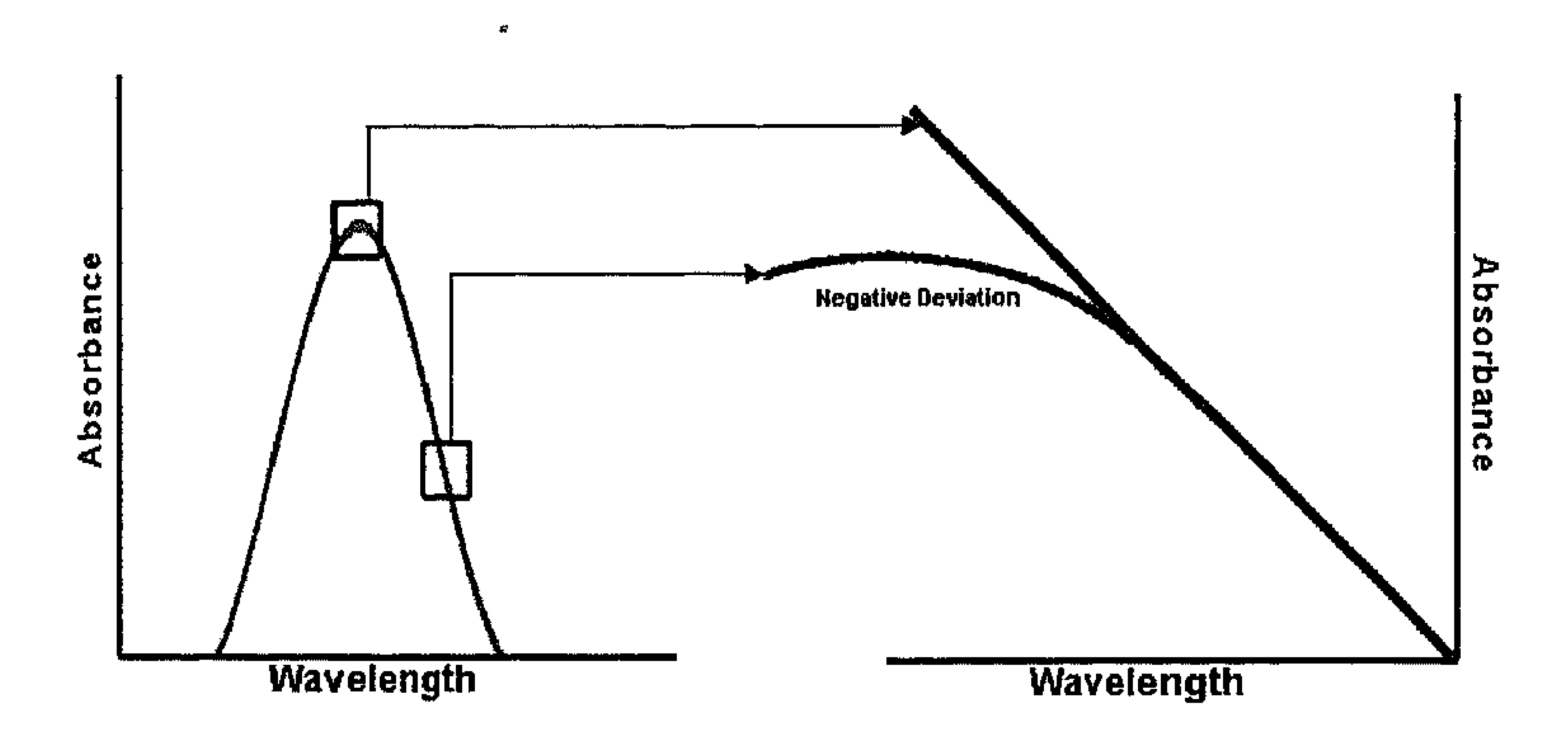
$$A = \log \frac{P_o + P_{stray}}{P_T + P_{stray}}$$

والضوء الشارد غالبا لا يكون مؤثرا في حالة التركيزات القليلة وذلك لأن نسبته تكون قليلة مقارنة بـ P_0 و P_T ، أما في حالة التركيزات العالية فإنه يؤثر تأثيرا فعالا على الامتصاصية ويؤدي إلى حيود سلبي عن قانون بير.

القصور الثاني: تأثير الأطوال الموجية

من المعلوم ان قانون بير يصلح فقط للإشعاع موحد اللون monochromatic radiation المتكون من طول موجي واحد فقط ، وحيث أن أفضل محددات اللون كفاءة تنتج شعاعا يحتوي على عرض نطاق فعال محدد finite effective bandwidth مما يؤدي إلى حيود سلبي عن قانون بير ، ولتقليل هذا الحيود يجب اختيار منطقة قياس الامتصاص بحيث يكون معامل الامتصاصية المولارية ع ثابت ، لذلك يفضل دائما حساب الامتصاصية عند المنطقة العريضة بقمة الموجة.

ويجدر بالذكر أنه كلما كان عرض النطاق الفعال effective bandwidth أضيق كلما قل الحيود عن قانون بير.



شكل ٢٤: قصور قانون بير

الخلاصة

- يوجد شرطان أساسيان لامتصاص الطيف الضوئي لأي مادة أو حليلة ، الشرط الأول هو أن تتوافر آلية لتفاعل المجال الكهربي أو المغناطيسي بالمادة أو الحليلة ، أما الشرط الثاني فهو أن طاقة المجال الكهربي او المغناطيسي الممتصة يجب أن تطابق فرق الطاقة بين مستويين الطاقة المحددين.
- تؤثر الأشعة تحت الحمراء على طاقة الاهتزاز للمركبات والأيونات متعددة الذرات فى حين أنه عندما يمتص جزيء أو أيون طيف مرئي أو فوق بنفسجي فإنه ينتج عن ذلك حدوث تغير في شكل الكترونات التكافؤ للمركب.
- الانتقالات الإلكترونية المسموح بها في حالة امتصاص الأطياف المرئية او فوق البنفسجية تكون بمقدار واحد فقط في عدد الكم.
- تظهر نطاقات الامتصاص للطيف المرئي والفوق بنفسجي أعرض بكثير من نطاقات الأشعة تحت الحمراء بسبب أن الانتقال بين مستويات الطاقة الإلكترونية دائما يشتمل على انتقال بين مستويات طاقة الاهتزاز وتكون النتيجة مجموعة كبيرة من نطاقات الامتصاص القريبة جدا من بعضها فتندمج مع بعضها البعض لتكون نطاق عريض.

- يقصد بنفاذية الموجات الكهرومغناطيسية هي النسبة بين قوة الشعاع الكهرومغناطيسي الخارج من العينة P_t إلى قوة الإشعاع الساقط على العينة من المصدر P_0 .
- تعتبر الامتصاصية هي الوحدة المفضلة للتحاليل الكمية وذلك لأنها تتناسب طرديا مع تركيز الحليلة.
- تستخدم المصادر الخطية وليست المستمرة عند تقدير الامتصاص لذرة ما ، وذلك لعجز الموحدات اللونية عن فصل طول موجي واحد حيث أن أفضل أنواع الموحدات اللونية يكون الطيف الناتج اكبر بمقدار قد يصل إلى ألف مرة من الطيف الخطي الذري ، وبالتالي فإن نسبة الشعاع النافذ إلى الشعاع من المصدر تساوي واحد تقريبا وتكون نسبة الامتصاص فعليا صفر.
- ينص قانون بير Beer's Law أنه في حالة مرور شعاع موحد اللون خلال طبقة رقيقة من العينة ذات سمك معين فإن هذا الشعاع تقل قوته بمقدار يتناسب طرديا مع كل من سمك العينة وتركيز الحليلة.
- يشمل قانون بير على ثلاثة أنواع من القصور ؛ قصور أساسي وقصور كيميائي وقصور آلي متعلق بأجهزة القياس.

الباب الثالث

الأجهزة المعتمدة على الامتصاص الطيفي

الفصل الثاني

أجهزة الامتصاص الجزيئي

(١) مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية

Ultraviolet-Visible Spectrophotometer

١ الهدف من هذا الباب

بعد انتهائك من هذا الباب سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- أهم استخدامات وتطبيقات مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
- أهم نقاط قصور مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
- مكونات وكيفية عمل مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
- الانواع المختلفة لأجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

٢ نظره عامة على مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية

٢،١ أهم استخدامات وتطبيقات مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية

يستخدم مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية في العديد من الاستخدامات والتطبيقات في مجال الكيمياء التحليلية مثل:

١) التقدير الكمي للعديد من المركبات العضوية والغير عضوية والبيولوجية وخليط المركبات.
٢) التقدير الكيفي للمجموعات الوظيفية للمركبات العضوية.
٣) تعريف العديد من المركبات العضوية والغير عضوية.
٤) تقدير ثوابت الاتزان equilibrium constants وقياس الاتحاد العنصري stoichiometry للمركبات.
٥) يستخدم في معامل التحاليل الطبية لتقدير الإنزيمات والهرمونات وسكر الدم وغيرها.

٢،٢ ما هي نوعية العينات التي يمكن قياسها بواسطة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟

يمكن لمطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية قياس جميع أنواع العينات السائلة وهو لا يحتاج إلا بضع مليميترات من العينة المراد تحليلها ، كما يمكنه قياس العينات الصلبة والمعتمة باستخدام تقنية الانعكاس reflectance أو ما يسمي بتقنية صوت الضوء photocacoustic ، وتحتاج العينات المقاسة إلى نوع من المعالجة قبل القياس مثل إذابتها في محلول مناسب ومنفذ للضوء واستخدام منظم للأس الهيدروجيني buffer ، كما تحتاج بعض العينات إلى الترشيح لفصل العوالق ، وبعضها يحتاج إلى التخفيف أو التركيز قبل القياس.

٢،٣ أهم نقاط قصور مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية

من العيوب العامة للجهاز أنه لا يمكن قياس أي ماده معامل امتصاصها أكبر من ٢ وبالتالي فالمحاليل المركزة يجب أن تخفف أولا قبل قياسها ، كما أن تلك العينات التي تتأثر وتتحل بالضوء لا يمكن قياسها بمطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، كما يوجد بعض مواضع القصور الأخرى مثل ارتفاع الحد الأدنى لتقدير العينة higher minimum detection limit (high MDL) مقارنة ببعض التقنيات الأخرى مثل مطياف الفللوريه fluorescence ، كما يؤثر الضوء الشارد وتشتت الضوء على جودة القياس.

٣ كيف يعمل مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية

٣,١ المبادئ الأساسية لعمل مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية

كما ذكر سابقا أن طيف الأشعة فوق البنفسجية يقع في المنطقة ٢٠٠-٤٠٠ نانوميتر بطاقة تبلغ ١٥٠- ٧٢ كيلو كالوري لكل مول $Kcalmole^{-1}$، أما طيف الأشعة المرئية فيقع في المنطقة ٤٠٠-٨٠٠ نانوميتر بطاقة تبلغ ٧٢-٣٦ كيلو كالوري لكل مول حيث أن فرق هذه الطاقة مرتبط بالفرق بين مستويات الطاقة الإلكترونية بين الجزيئات ، فتلك الأنظمة ذات الروابط المفردة single bonding تظهر فيها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية من أوربتالات سيجما المرتبطة إلى أوربتالات سيجما الغير المرتبطة ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) ، كما قد يحدث أيضا انتقال بين الإلكترونات الحرة الغير مرتبطة إلى أوربتالات سيجما الغير مرتبطة ($n \rightarrow \sigma^*$) في وجود بعض الذرات المانحة للإلكترونات مثل الأوكسجين والنيتروجين والهالوجينات halogens كالكلور مثلا وهي تظهر في المركبات الكحولية alcohols(-OH) والأميدية amides والماء water، وتحدث هذه الانتقالات الإلكترونية الجزيئة طالما توفرت الطاقة اللازمة لها وتكون دائما في النطاق الطيفي الأقل من ٢٠٠ نانوميتر ,ويحدث القليل جدا منها في النطاق الطيفي الأكبر من ٢٠٠ نانوميتر ، أما الانتقالات الإلكترونية الجزيئية التي تحدث

بين الروابط الثنائية أو كما يطلق عليها أنظمة باي Pi systems مثل ($\pi\rightarrow\pi^*$) و ($n\rightarrow\pi^*$) فهي الشائعة في طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، وتحتوي تلك المركبات التي تظهر انتقالات الكترونية ($\pi\rightarrow\pi^*$) على رابطة مزدوجة مثل الإثيلينات (=C=C=) Ethylenes و الإستيلينات Acetylenes(-C≡C-) و الكاربونيلات Carbonyls (C=O) ومركبات الآزو (R-N=N-R`) Azo compounds ، أما تلك المركبات التي تظهر فيها انتقالات الكترونية ($n\rightarrow\pi^*$) فيجب أن تتوافر فيها الكترونات طليقة بجانب الرابطة المزدوجة كمركبات النيترو Nitro ($-NO_2$) ومركبات الكاربونيلات ومركبات الآزو كما هو موضح في الجدول التالي

جدول ١ : المركبات والانتقالات الإلكترونات

Group	Structure	Transitions
Acetylenic	-C≡C-	$\pi\rightarrow\pi^*$
Amide	$-CONH_2$	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$
Carbonyl	>C=O	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$
Carboxylate	$-COO^-$	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$
Ester	-COOR	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$

Ethylenic	>C=C<	$\pi \rightarrow \pi^*$
Nitro	$-NO_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Oxime	>C=N-	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$

أما الفلزات الانتقالية Transition metals فتظهر فيها أيضا نطاقات امتصاصية في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية نتيجة وجود فرق في طاقة الكترونات الأوربتال d نتيجة تفاعل هذه الإلكترونات مع الذرات المانحة donor atoms كما تم شرحة مسبقا ، كما تظهر عناصر اللانثينيد lanthanide تصرفا مماثلا للفلزات الانتقالية نتيجة وجود فرق في طاقة الكترونات الأوربتال f ، كما يوجد أيضا نوع من الانتقالات التي تحدث داخل نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية تعرف بنقل الشحنة Charge Transfer حيث تنتقل الإلكترونات من ذرة إلى أخري ، وتعرف جميع الجزيئات التي لها انتقالات إلكترونية داخل نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بحاملات اللون Chromophores وهي كلمة لاتينية من جزئيين *Chroma* وتعني لون و *Phoros* وتعني منْتِج.

كما توجد نوعية أخرى من المركبات يطلق عليها المصباغ Auxochrome وهي أيضا كلمة لاتينية تتكون من شقين Auxein وتعني تزيد وChroma التي تعني اللون ، وهي مركبات قد لا تظهر نطاقات امتصاصية ولكنها تؤثر على الطول الموجي أو شدة نطاق الامتصاص لحاملات اللون Chromophores ، كما هو شائع أيضا حيال وجود حاملين لونين معا أن يظهرا تأثيرا مصباغيا Auxochrome effect على بعضهما البعض مما قد ينتج مجموعة جديدة حاملة للون ينحرف طولها الموجي باتجاه الموجات الطويلة أو اللون الأحمر وهو ما يطلق علميا عليه تطويل الموجات الضوئية bathochromic effect أو

تنحرف باتجاه الأطوال الموجية الأقصر أو اللون الأزرق وهو ما يعرف علميا بتقصير الموجات الضوئية hypsochromic effect.

ويقوم مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية على تقدير النفاذية Transmittance وهي النسبة بين قوة الشعاع الكهرومغناطيسي الخارج من العينة P_t إلى قوة الإشعاع الساقط على العينة من المصدر P_0 وتم تقدير النفاذية من خلال القانون التالي ($T=P_t/P_o$) ، كما يمكن أيضا تقديرا الامتصاصية Absorbance وهي الأكثر تفضيلا حيث أن لها علاقة مباشرة بتركيز المحلول ويمكن تقديرها من خلال القانون التالي ($A=\log P_o/P_t$) وقد تم شرحهم تفصيليا في الفصل السابق.

٣,٢ المكونات الأساسية لمطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية

كما ذكرنا سابقا في الباب الثاني أن جميع أجهزة قياس الطيف الموجي ومنها أجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية تشترك في العديد من المكونات الأساسية مثل مصدر الطاقة اللازم للعينة ووحدة تحديد نطاق الموجات الكهرومغناطيسية بالإضافة إلى الكاشف ومعالج البيانات.

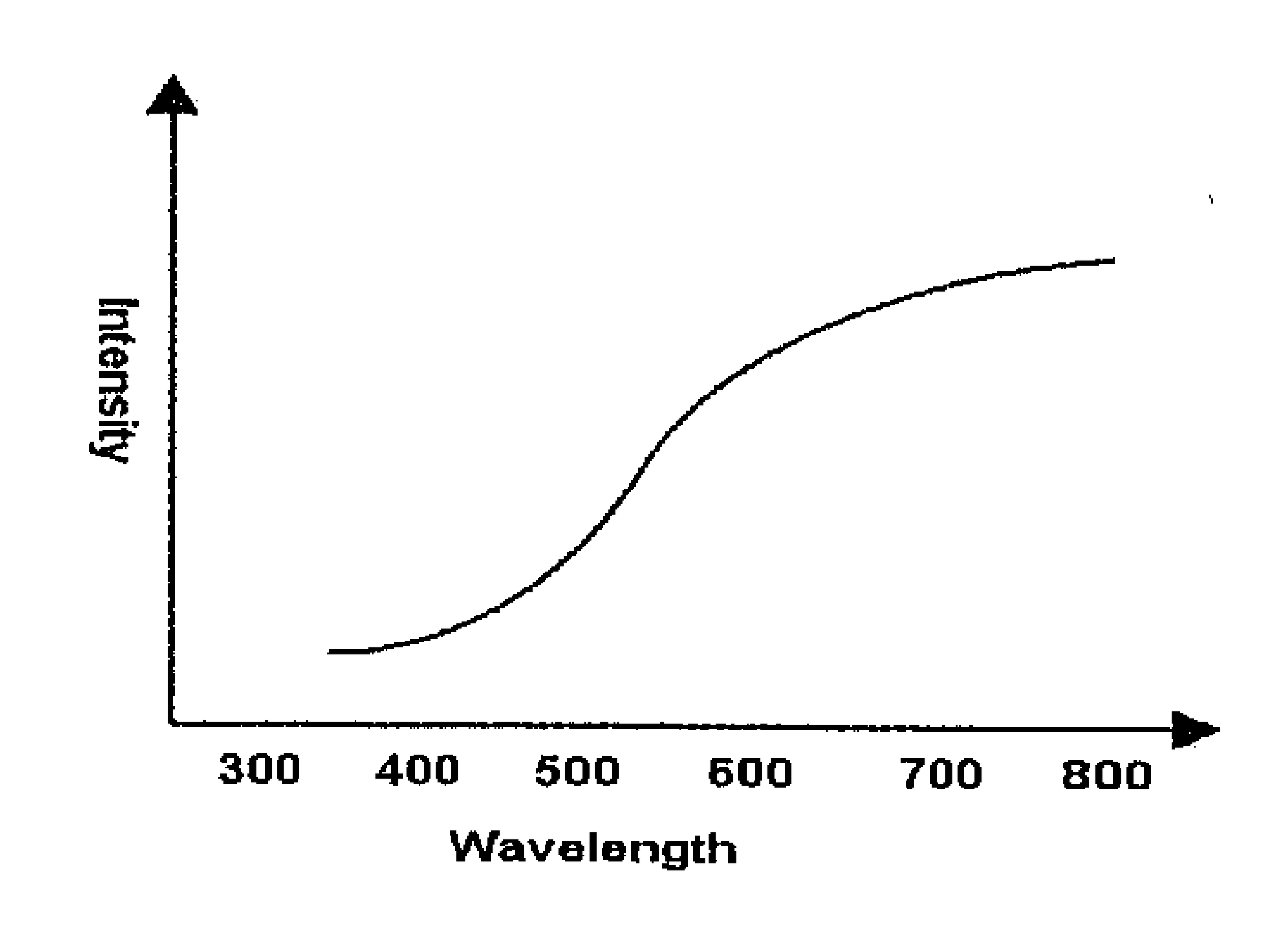
٣,٢,١ مصدر الضوء Light Source

يعتبر مصدر الضوء المثالي هو ذلك المصدر الذي ينتج طيف مستمر وكثيف في منطقة الطيف المراد قياسها ، فيستخدم مصباح التنجستن Tungsten Lamp لإنتاج موجات كهرومغناطيسية في منطقة الأشعة المرئية فقط ، كما يستخدم مصباح الديوتيريوم Deuterium Lamp في إنتاج موجات كهرومغناطيسية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية فقط ، فإذا كان المطياف يحتوي على مصباح التنجستن فقط أطلق على المطياف اسم مقياس الألوان Colorimeter أما إذا كان يحتوي على مصباح الديوتيريوم فقط أطلق عليه مطياف الأشعة

فوق البنفسجية UV spectrophotometer وإذا كان يحتوي على المصباحين معا أطلق عليه مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV/Vis spectrophotometer ، كما يستخدم مصباح قوس الزينون Xenon arc Lamp لإنتاج طيف يحتوي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية معا ، وسوف نتناول فيما يلى هذه المصادر بشكل من التفصيل.

مصباح التنجستن Tungsten Lamp

يستخدم مصباح التنجستن لإنتاج طيف مستمر وكثيف في منطقة الطيف المرئي وحتي منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة Near Infra-Red (NIR) في النطاق الضوئي ٣٢٠-٢٥٠٠ نانوميتر ، إلا أنه يعيبه اختلاف شدته بتغير الطول الموجي كما هو موضح بالشكل التالي مما يوثر على جودة القياس ، كما أن الغلاف الخارجي للمصباح مصنوع من الزجاج الماص للأشعة فوق البنفسجية ، وتعمل مصابيح التنجستن عند رجة حرارة تتراوح ما بين ٢٠٠٠-٣٠٠٠ كلفن Kelvin (الكلفن يساوي الدرجة المئوية + ٢٧٣,١٥ + [K = °C 273.15]) ، وعلى الرغم من ان زيادة الحرارة تزيد من معدل وهج المصباح مما يؤدي إلى زيادة شدة الطيف المنبعث إلا أنه لا يلبث أن يتحول للون الدكن نتيجة ترسيب التنجستن المتبخر وقد يوثر أيضا على الشعيرة التنجستن المتوهجة Incandescent tungsten filament .



شكل ٢٥ : تغير شدة مصباح التنجستن بتغير الطول الموجي

مصباح هالوجين الكوارتز (يود الكوارتز) Quartz Iodine Lamp

يعتبر مصباح هالوجين الكوارتز تعديلا لمصباح التنجستن حيث استبدل الغلاف الزجاجي بآخر من مادة الكوارتز حتي لا يمتص الأشعة فوق البنفسجية كما أضيف اليود ليتفاعل مع بخار التنجستن مكونا يوديد التنجستنtungsten Iodide الذي يعود مرة أخري لشعيرة التنجستن المتوهجة ليتحول مرة أخري إلى تنجستن ويود ، وبالتالي يمكن أن تصل درجة حرارة تشغيل المصباح إلى ما يقرب من ٣٦٠٠ كلفن ، وتصل قوة توهج مصباح هالوجين الكوارتز إلى ما يقرب من خمس أضعاف مصباح التنجستن ، ويصل نطاق الطيف الضوئي المنبعث منه ٢٠٠-٢٠٠٠.

مصباح الديوتيريوم Deuterium Lamp

تحتوي هذه مصباح الديوتيريوم على الديوتيريوم وهو النظير الثابت لعنصر الهيدروجين[١] عند ضغط منخفض وعند وضع تيار كهربي على الأقطاب الموجودة في المصباح تصدر طيفا مستمرا من الأشعة فوق البنفسجية داخل النطاق الطيفي ١٨٥-٣٧٥ نانوميتر وهو يفي بجميع قياسات الطيف فوق البنفسجي ، إلا أنه يعيبه أيضا اختلاف شدته بتغير الطول الموجي مثل مصباح التنجستن.

مصباح قوس الزينون Xenon Arc Lamp

يحتوي هذا المصباح على الزينون عند ضغط مرتفع نوعا ما وينتج طيفا مستمر من الأشعة المرئية وفوق البنفسجية معا ويغطى الأطوال الموجية ٢٠٠-١٠٠٠ نانوميتر ويكون الطيف المنتج على هيئة نبضات قوية مما يحسن من جودة القياس ويطيل من عمر المصباح لفترات طويله إلى أنه يعيبه أيضا اختلاف شدته بتغير الطول الموجي ، كما أن خروج الأشعة تكون على هيئة نبضات وليس طيفا مستمرا إلا أنه لا يوجد تأثير من الناحية العملية على ذلك.

---

[١] النظائر تتساوي في العدد الذري لكنها تختلف في العدد الكتلي ، أما إذا أختلف العدد الذري فقد أصبح عنصرا آخرا

٣,٢,٢ محددات الطول الموجي Wavelength Selectors

٣,٢,٢,١ نظرية عمل محددات الطول الموجي

من المعلوم أن الضوء المنبعث من المصدر الضوئي يكون متعدد الأطوال الموجية Polychromatic مما يستلزم استخدام وسيلة ما من أجل تقليص وتحديد الأطوال الموجية المطلوبة فقط والتخلص من تلك الأطوال الغير مطلوبة من اجل التقدير الكيفي والكمي للعينات وتطبيق قانون بير Beer's law .

وتقاس كفاءة محددات اللون من خلال ثلاث معايير هي الإنتاجية throughput وقدرة الفصل resolution وعرض النطاق الموجي الفعال effective bandwidth ، فالإنتاجية throughput هي مقياس لكمية طاقة الإشعاع للطول الموجي المرغوب النافذ من خلال الجهاز ، أما قدرة الفصل resolution فيقصد بها قدرة المحدد على فصل طولين موجيين متجاورين وهو مرتبط بالتشتت المتبادل (D^{-1}) reciprocal dispersion ويتم تقدير التشتت المتبادل من خلال القانون التالي

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy}$$

حيث أن $d\lambda$ هو مقدار التغير التفاضلي لطول الموجة differential change in the wavelength و dy هو مقدار التغير التوافقي corresponding change في y وy هي المسافة الفاصلة بين الاطوال الموجية على محور التشتت distance separating wavelengths on the dispersion axis .

أما عرض النطاق الفعال فيقصد به العرض الكامل للموجة عند منتصف الطول full width at half maximum (fwhm) ، وتمثل fwhm عرض الطول الموجي عند ٧٥% من طاقة الشعاع الخارج مما يعرف بعرض نطاق الطيف Spectral Bandwidth (SBW) ويعتمد عرض نطاق الطيف على أربعة عوامل هي عرض الشق او مخرج محدد الطول

الموجي slit width ، والتشتت المتبادل الذي سبق شرحه منذ قليل ، كما يعتمد أيضا على شكل وانحناء الشق نفسه slit curvature بالإضافة إلي مُعامِل تشتت ريليه Rayleigh diffraction (تشتت ريليه هو تشتت متساوي الجوانب ينشأ عندما يكون حجم الجسم المشتت لا يزيد عن ٥% من الطول الموجي الساقط عليه) ، إلا أن تكنولوجيا تصنيع الأجهزة الحديثة ألغت تأثير شكل المخرج وتأثير تشتت ريليه وجعلت عرض النطاق يعتمد فقط علي عرض الشق والتشتت المتبادل من خلال القانون التالي

$$SBW = bD^{-1}$$

حيث b هو عرض المشتت.

٣,٢,٢,٢ أنواع محددات الطول الموجي

يوجد نوعين لمحددات الطول الموجي التي تستخدم في مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وهى المرشحات اللونية Filters وموحدات اللون Monochromators .

وتنقسم المرشحات اللونية Filters إلى مرشحات الامتصاص Absorption Filters التي تعمل بواسطة الامتصاص الانتقائي للإشعاع من نطاق معين من الموجات الكهرومغناطيسية حيث تقوم بامتصاص الأطوال الموجية الغير مرغوبة ، ومرشحات التداخل Interference Filters التي تعمل على تقنية التداخل البنائي والهدمي Constructive and Destructive Interference عن طريق انكسار الضوء خلال مواد مختلفة وذلك لعزل نطاق ضيق جدا من الأطوال الموجية (راجع المرشحات اللونية التي تم شرحها في الباب الثاني) ، ويطلق على المطياف التي تستخدم المرشحات اللونية اسم **المضواء المرشح Filter photometer** ، ويوضع المرشح بين مصدر الضوء والعينة المراد قياسها حيث يمنع تحلل وتفكك العينة بواسطة الطاقة العالية المنبعثة من المصدر الضوئي ، وتحتوي أجهزة مرشحات المضواء على مسار ضوئي واحد من مصدر الضوء وحتى الكاشف لذلك يطلق عليها أجهزة الأشعة المفردة Single Beam Instruments .

أما الموحدات اللونية Monochromators فهي أفضل بدائل تحديد الأطول الموجية حيث أن لها القدرة على تغيير الأطوال الموجية بشكل مستمر دون الحاجة إلى إيقاف التجربة كما في حالة المرشحات اللونية ، وتشتمل إما على منشورا Prism أو شبكة للحيود Diffraction Grating وشبكة الحيود عبارة عن سطح عاكس مليء بالأخاديد المتوازية تقوم بتشتيت الضوء إلى مكوناته الأصلية (راجع الموحدات اللونية التي تم شرحها في الباب الثاني)، ويطلق على تلك الأجهزة التي تستخدم الموحدات اللونية اسم مطياف الضوء Spectrophotometer.

٣,٢,٣ مقصورة العينة Sample Compartment

بعد خروج الطيف من الموحد اللوني يعبر إلى مقصورة العينة حيث توجد العينة السائلة داخل خلية خاصة تسمى وعاء العينة Cuvette داخل المسار الضوئي للمطياف ، وللمقصورة غطاء يسمح بإدخال وإخراج وعاء العينة وعند غلق هذا الغطاء تصبح المقصورة معزولة تماما عن أي ضوء شارد Stray light (ملحوظة هذا الشرط لا يتطلب في حالة استخدام مصباح قوس الزينون Xenon arc lamp بسبب شدة الطيف الخارج منه).

ويجدر بالذكر أن أوعية العينة الزجاجية لا يمكن استخدامها لقياس الطيف فوق البنفسجي ويستخدم بدلا منها الأوعية المصنعة من مادة الكوارتز Quartz Cuvette.

٣,٢,٤ الكواشف Detectors

تستخدم المضاعفات الضوئية Photomultipliers أو الصمامات الثنائية الضوئية أو ما يعرف بالديود الضوئي Photodiode ككواشف في أجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية حيث تعمل كمحولات للطاقة الضوئية Photon Transducer حيث تقوم بتحويل

الإشارة الناتجة عن الفوتونات إلى إشارة كهربية يسهل قياسها Photon Transducer (راجع الكواشف اللونية في الباب الثاني).

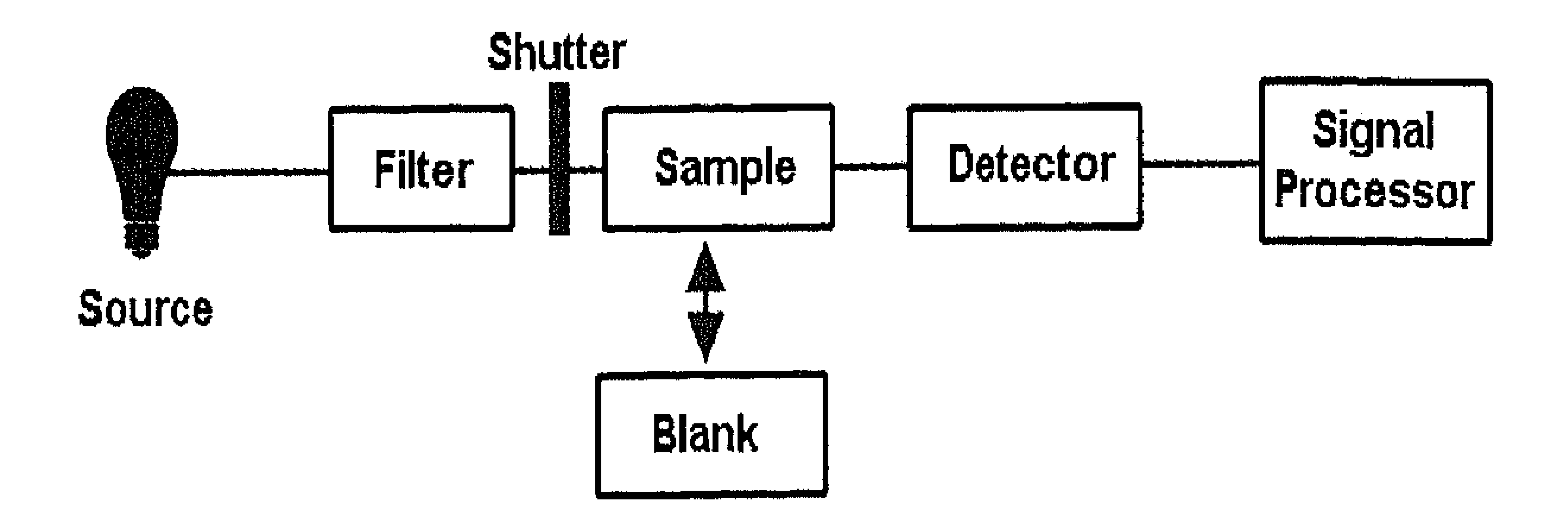
٣,٣ أنواع أجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

فيما يلي سوف نقوم بدراسة الأنواع المختلفة لمطياف الضوء المرئي وفوق البنفسجي.

٣,٣,١ المُضواء المرشِّح Filter photometer

هو أبسط أنواع أجهزة مطياف الضوء المرئي وفوق البنفسجي وأقلها كُلفة ، ويعتمد على استخدام المُرَشحات اللونية filters لتحديد الأطوال الموجية المطلوبة ، ولهذه الاجهزة مسار ضوئي وحيد من المصدر حتى الكاشف لذا يطلق عليها أجهزة الأشعة المفردة Single-Beam Instruments Kولمعايرة هذا النوع من الأجهزة تستخدم دقّة shutter لغلق أشعة المصدر عن الكاشف ويعاير الجهاز عندها بنفاذية صفر% ، ثم تزال الدقّة ويعاير الجهاز بنفاذية ١٠٠% باستخدام الفارغ Blank (الفارغ أو البلانك Blank هو محلول يحتوي على كل الكواشف الكيميائية chemical reagent ولا يحتوي على الحليلة أو المادة المراد قياسها analyte) ، وحيث ان شدة الطيف تتغير بتغير الطول الموجي كما ذكرنا سابقا فإنه يستلزم إعادة معايرة الجهاز كلما تم تغير المرشح الضوئي.

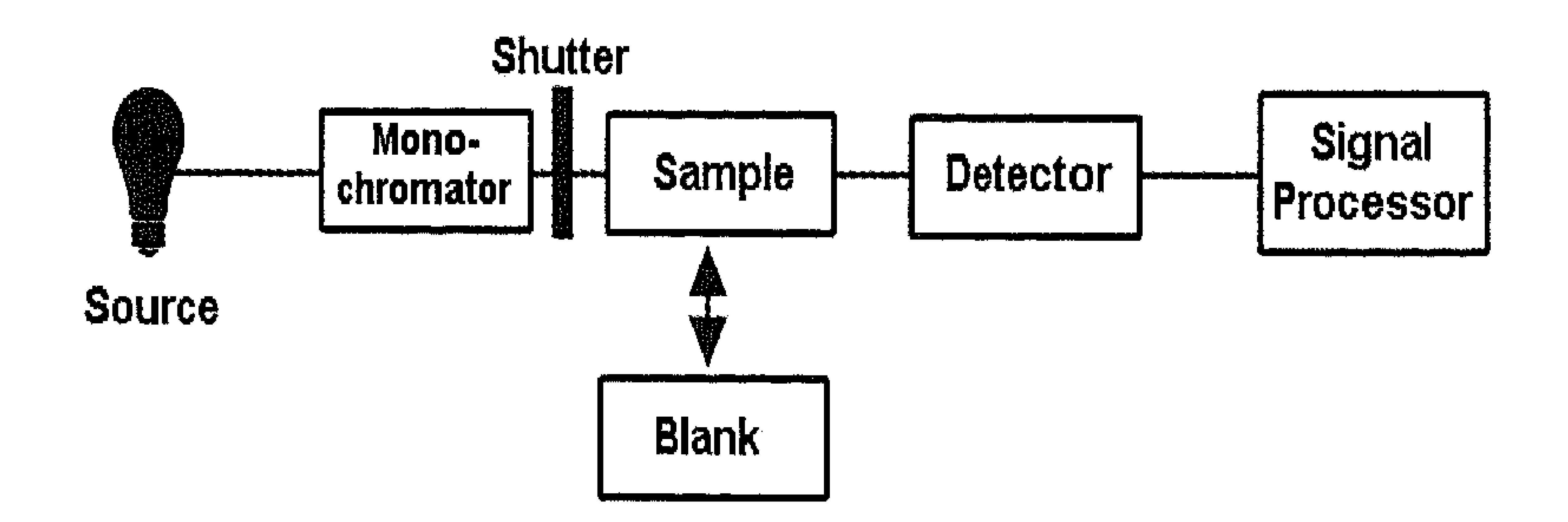
ويمتاز المضواء المرشح برخص ثمنه ومتانته وسهولة صيانته بالإضافة الى سهولة حمله وأخذه للقياسات التي تتم خارج المعمل ، لكن يعيبه أنه لا يمكن استخدامه لإنتاج طيف الامتصاص Absorption Spectrum حيث أن تغيير الطول الموجي يتم يدويا ويستلزمه إعادة المعايرة في كل مرة وهي عملية مرهقة ومضيعة للوقت ، ويبين الشكل التخطيطي التالي تركيب المضواء المرشح.



شكل ٢٦: مكونات المضواء المرشح

٣,٣,٢ مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذو المسار الضوئي الأحادي
Single Beam UV/VIS Spectrophotometer

يعتبر مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذات المسار الضوئي الأحادي Single Beam UV/VIS Spectrophotometer أبسط أنواع أجهزة المطياف المرئي وفوق البنفسجي وهو يشبه إلى حد كبير المضواء المرشّح في التركيب وطريقة المعايرة إلا أنه يختلف عنه في أنه يستخدم الموحد اللوني monochromator بدلا من المرشح ، كما هو موضح بالشكل التالي

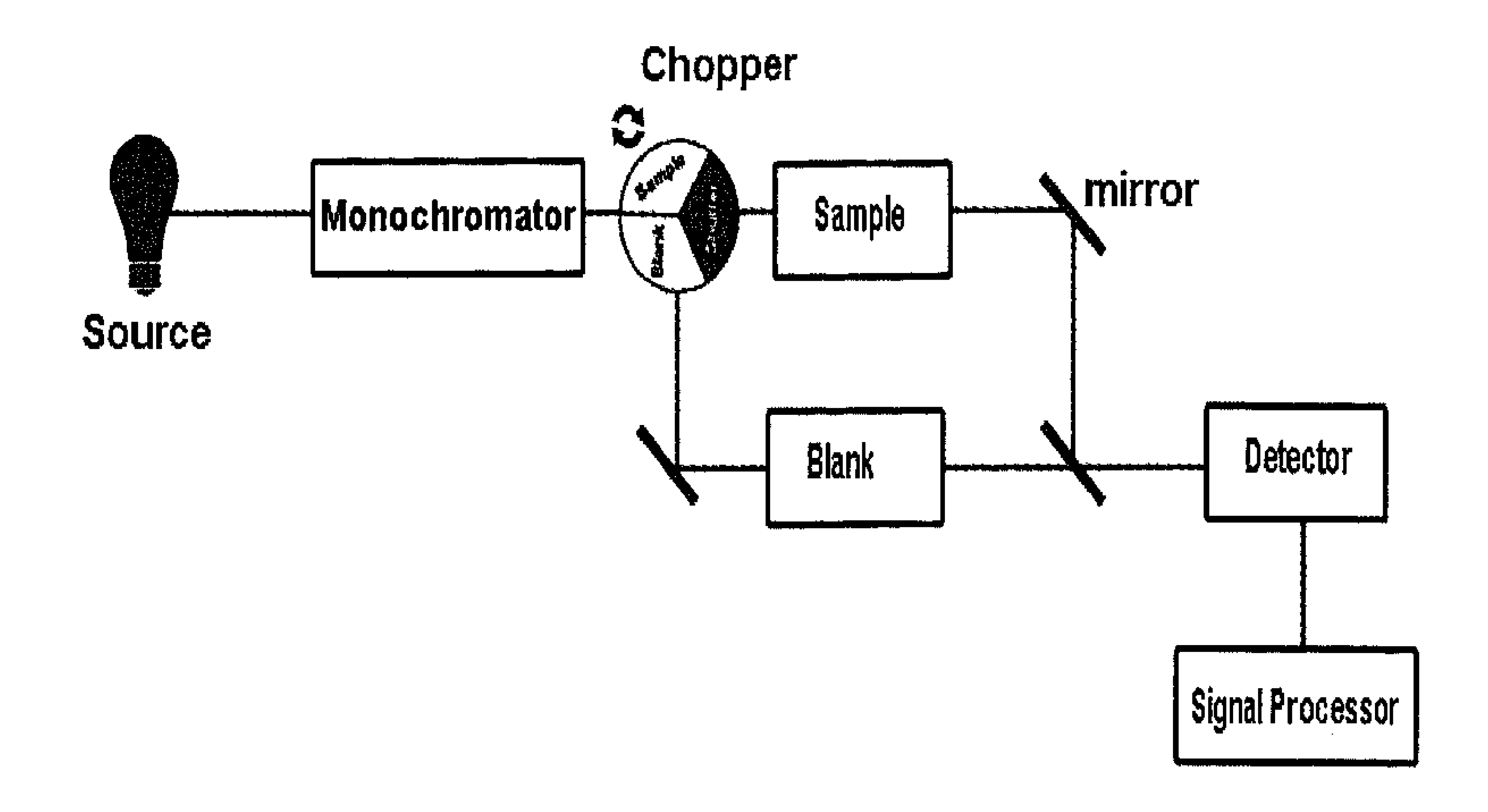


شكل ٢٧: مكونات مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذات المسار الضوئي الأحادي

ويفضل استخدام المطياف الأحادي المسار في التحاليل الكمية عن التحاليل الكيفية حيث أن عرض النطاق الموجي الفعال الناتج من الموحد اللوني كبير نوعا ما ، كما أنه لا يستعمل المطياف الأحادي المسار لتسجيل طيف الامتصاص.

٣,٣,٣ مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذو المسار الضوئي الثنائي Double Beam UV/VIS Spectrophotometer

يقصد بالمسار الضوئي الثنائي هو انقسام الطيف الخارج من الموحد اللوني إلى جزئيين إحداهما يذهب إلى العينة بينما يذهب الأخر إلى الفارغ Blank ، ويتم ذلك إما باستخدام مرآه مقسومة إلى نصفين يطلق عليها مقسمة الشعاع beam-splitter حيث يمر نصف الضوء بنصف شدته من أحد النصفين بينما ينعكس النصف الآخر ، أو باستخدام مرآه الهيلوكوبتر Chopper وهي مرآه ثلاثية الأجزاء تدور بسرعة عالية جدا بحيث ينتج الضوء على هيئة ومضات سريع جدا Strobe effect ، ويوضح الشكل التخطيطي التالي مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذات المسار الضوئي الثنائي.



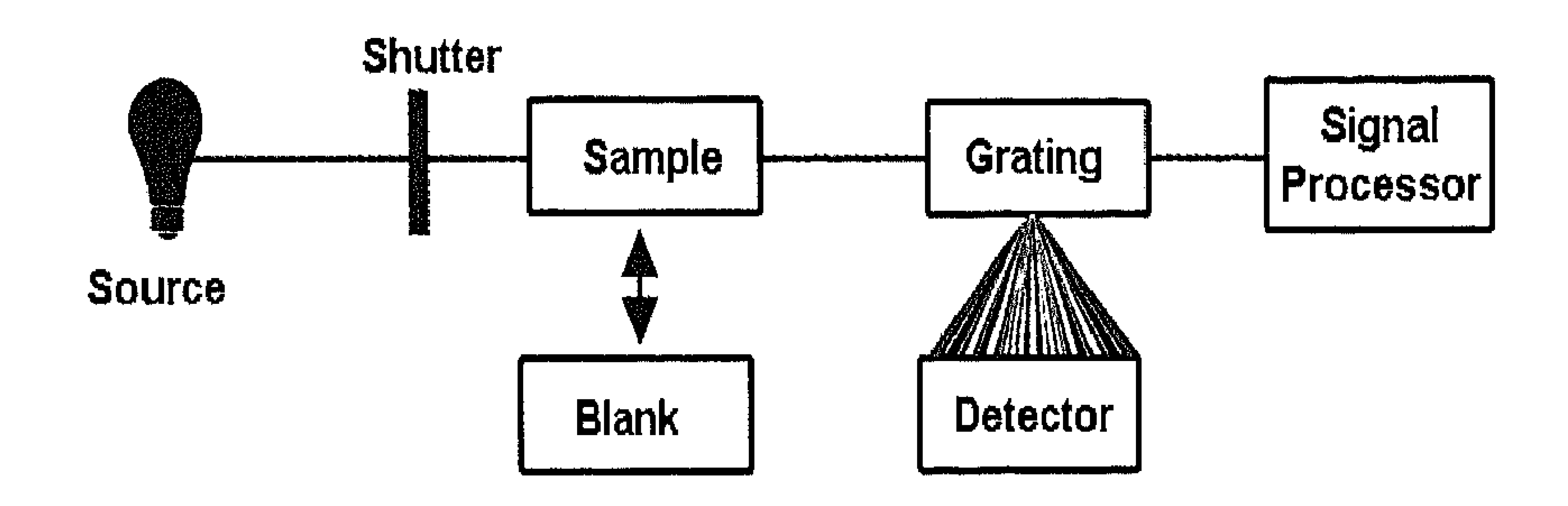
شكل ٢٨ : مكونات مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذات المسار الضوئي الثنائي

ويعتبر المطياف الثنائي المسار أكثر استخداما مقارنة بالمطياف أحادي المسار حيث يستخدم في كل من التحاليل الكمية والكيفية ، وعلى الرغم من أنه تلافى العديد من المشاكل والقصور الموجود في أجهزة المسار الأحادي إلا أنه يعيبه أنه يستخدم كاشف واحد فقط وبالتالي فهو لا يستطيع تقدير أكثر من طول موجي واحد في القياس الواحد.

٣,٣,٤ مطياف الصمامات الثنائية الضوئية Photo Diode Array Spectrophotometer

يعتبر مطياف الصمامات الثنائية الضوئية من افضل أجهزة قياس الطيف المرئي وفوق البنفسجي كما يعتبر أعلاها كفاءة وأغلاها ثمنا ، وتعمل الصمامات الثنائية الضوئية ككواشف متعددة حيث يقوم كل منها بقياس طول موجي محدد وبالتالي يسمح بقياس الطيف كاملا في جزء من الثانية (راجع كواشف الصمامات الثنائية في الباب الثاني) ، وتوضع العينة المراد

قياسها بين مصدر الضوء من جهة وشبكة حيود Diffraction Grating من جهة أخرى حيث تعمل شبكة الحيود على تشتيت اللطيف النافذ من العينة إلى أطواله الموجية المكونة له ويتم تقديرها بواسطة كاشف الصمامات الثنائية ، ويمتاز مطياف الصمامات الثنائية بسرعته العالية في القياس بالإضافة إلى أنه يقيس أكثر من طيف امتصاص منفرد ثم يقوم بتقدير متوسط الإشارة signal averaging مما يحسن من جودة الإشارة مقارنتا بالتشويش Signal/Noise ratio.



شكل ٢٩ : مكونات مطياف الصمامات الثنائية الضوئية

الخلاصة

- يستخدم مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية في العديد من الاستخدامات والتطبيقات في مجال الكيمياء التحليلية مثل التقدير الكمي والكيفي للعديد من المركبات العضوية والغير عضوية والبيولوجية وخليط المركبات ويمكنه قياس جميع أنواع العينات السائلة وهو لا يحتاج إلا بضع مليميترات من العينة المراد تحليلها ، كما يمكنه قياس العينات الصلبة والمعتمة باستخدام تقنية الانعكاس.
- يعيب مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية أنه لا يمكنه قياس أي ماده معامل امتصاصها أكبر من ٢ وبالتالي فالمحاليل المركزة يجب أن تخفف أولا قبل قياسها ، كما أن تلك العينات التي تتأثر وتنحل بالضوء لا يمكن قياسها بمطياف الأشعة

المرئية وفوق البنفسجية ، كما يوجد بعض مواضع القصور الأخرى مثل ارتفاع الحد الأدنى لتقدير العينة مقارنة ببعض التقنيات الأخرى، كما يؤثر الضوء الشارد وتشتت الضوء على جودة القياس.

- يتكون مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر الطاقة اللازم للعينة ووحدة لتحديد نطاق ضيق من الموجات الكهرومغناطيسية بالإضافة إلى الكاشف ومعالج البيانات.
- يستخدم مصباح التنجستن لإنتاج موجات كهرومغناطيسية في منطقة الأشعة المرئية فقط ، كما يستخدم مصباح الديوتيريوم في إنتاج موجات كهرومغناطيسية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية فقط أما مصباح قوس الزينون Xenon arc Lamp فيستخدم لإنتاج طيف يحتوي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية معا.
- تقاس كفاءة محددات اللون من خلال ثلاث معايير هي الإنتاجية وقدرة الفصل وعرض النطاق الموجي الفعال ويوجد نوعين لمحددات الطول الموجي التي تستخدم في مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وهى المرشحات اللونية وموحدات اللون ، ويطلق على المطياف التي تستخدم المرشحات اللونية اسم المضواء المرشح أما تلك الأجهزة التي تستخدم الموحدات اللونية فيطلق عليها اسم مطياف الضوء.
- تستخدم المضاعفات الضوئية أو الصمامات الثنائية الضوئية ككواشف في أجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية حيث تعمل كمحولات للطاقة الضوئية حيث تقوم بتحويل الإشارة الناتجة عن الفوتونات إلى إشارة كهربية يسهل قياسها.
- توجد عدة أنواع لأجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية مثل المُضواء المرشّح الذي يعتبر أبسط أنواع أجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وأقلها كُلفة ، ويعتمد على استخدام المُرَشحات اللونية لتحديد الأطوال الموجية المطلوبة ، ومطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذو المسار الضوئي الأحادي الذي يشبه المضواء المرشّح إلا أنه يستخدم الموحد اللوني ، ومطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ذو المسار الضوئي الثنائي الذي يقسم الطيف الخارج من

الموحد اللوني إلى جزئيين إحداهما يذهب إلى العينة بينما يذهب الأخر إلى الفارغ ، وأخيرا مطياف الصمامات الثنائية الضوئية الذي يعتمد على الصمامات الثنائية الضوئية ككواشف متعددة.

الباب الثالث

الأجهزة المعتمدة على الامتصاص الطيفي

الفصل الثاني

أجهزة الامتصاص الجزيئي

(٢) مطياف الأشعة تحت الحمراء

Infrared Spectrometer

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- أهم استخدامات وتطبيقات مطياف الأشعة تحت الحمراء.
- أهم نقاط قصور مطياف الأشعة تحت الحمراء.
- مكونات وكيفية عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء.
- الانواع المختلفة لأجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء.
- تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء

٢ نظره عامة على مطياف الأشعة تحت الحمراء

يعتبر مطياف الأشعة تحت الحمراء أحد التقنيات التحليلية الشائعة حيث يعتمد علي قياس الأشعة تحت الحمراء التي تمتصها العينة الواقعة في مسارها الضوئي ، ويهدف قياس

الأشعة تحت الحمراء إلى دراسة المجموعات الوظيفية functional groups التي تمتص ترددا معينة من تلك الأشعة وبالتالي فهو يمثل حجرا أساسا في التعرف على التركيب الكيميائي للمركبات.

٢،١ أهم استخدامات وتطبيقات مطياف الأشعة تحت الحمراء

لمطياف الأشعة تحت الحمراء العديد من التطبيقات تشمل تحديد المجموعات الوظيفية في المركبات العضوية والتعرف على هذه المركبات العضوية بمقارنة طيفها بطيف مادة مرجعية ، كما يمكنه أيضا التعرف على العديد من المركبات غير العضوية ، كما أنه يستخدم في كثير من التطبيقات البحثية والخاصة بالبوليمرات Polymers والدراسات الحركية Kinetic Studies وغيرها.

٢،٢ ما هي نوعية العينات التي يمكن قياسها بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء؟

جميع حالات العينة سواء السائلة أو الغازية أو الصلبة يمكن قياسها بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء وتوضع العينات السائلة أو الغازية داخل الخلية الخاصة بها ، ويتم إذابة العينات السائلة في محلول عضوي مثل الكلوروفورم $CHCl_3$ أو رابع كلوريد الكربون CCl_4 أو ثاني كبريت الكربون CS_2 أو الهكسان الحلقي Cyclohexane أو طبقا للطريقة القياسية المعتمدة للتحليل ، أما العينات الصلبة فتجفف لإزالة الرطوبة منها ثم يؤخذ حوالي ١٠٠ ملغم mg من العينة وتخلط بمادة منفذة للأشعة تحت الحمراء مثل بروميد البوتاسيوم potassium bromide (KBr) ثم تكبس على هيئة قرص (بواسطة مكبس خاص) ثم تقاس ، أما إذا كان الجهاز ملحق به وحدة الانكسار الكُلّي المُوهِن attenuated total reflectance (ATR) فإن العينة الصلبة أو السائلة لا تحتاج الى أي معالجة حيث توضع مباشرة على وحدة الانكسار الكلي الموهن.

٢،٣ أهم نقاط قصور مطياف الأشعة تحت الحمراء

تتمثل نقاط ضعف وقصور مطياف الأشعة تحت الحمراء في عدم مقدرته التعرف على العناصر في معظم العينات ، كما يتطلب ان تكون الجزيئيات نشطة داخل نطاق الطيف ، وأيضا أن يكون الوسط المذيب Background solvent في حالة العينة السائلة أو المادة الخليطة Solid matrix في حالة العينة الصلبة منفذه ولا تتفاعل مع الأشعة تحت الحمراء.

٣ كيف يعمل مطياف الأشعة تحت الحمراء ؟

٣،١ المبادئ الأساسية لعمل مطياف الأشعة تحت الحمراء

يمتد طيف الأشعة تحت الحمراء في منطقة الأشعة الكهرومغناطيسية الواقعة بين طول موجي ٠,٧٨ ميكروميتر القريبة من منطقة الأشعة الحمراء المرئية و ١٠٠٠ ميكروميتر القريبة من منطقة موجات الميكروويف Microwave كما يمكن تمثيلها باستخدام العدد الموجي wavenumber في المنطقة الواقعة بين ١٣,٠٠٠ وحتي ١٠ سم$^{-1}$ حيث ان العدد الموجي هو معكوس الطول الموجي ويمكن تمثيله بالقانون التالي

$$\bar{\nu}\ (\text{in cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{in } \mu\text{m})} \times 10^4$$

يمثل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء بشكل بياني حيث يكون العدد الموجي على المحور الأفقي والامتصاصية أو النفاذية علي المحور الرأسي ، وإذا كانت الامتصاصية هي الوسيلة المفضلة في حالة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن النفاذية هي الوسيلة المفضلة في حالة مطياف الأشعة تحت الحمراء ، وذلك لان قيمة النفاذية محدده وتتراوح ما بين صفر و١٠٠% ، أما الامتصاصية فتتراوح من قيمة لانهائية infinity وحتي صفر ، وبالتالي تعطي النفاذية تباينا واضحا بين نطاقات النفاذية القوية والضعيفة.

وتنقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلي ثلاث مناطق هي مناطق هي منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة Near Infrared (NIR) ومنطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid

Infrared (MIR) ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far Infrared (FIR) ويوضح الجدول التالي خصائص هذه المناطق

جدول ٢ : مناطق الأشعة تحت الحمراء الثلاث (القريبة والمتوسطة والبعيدة)

	Near IR	Mid IR	Far IR
Wavenumber (cm^{-1})	13,000-4000	4,000-200	200-10
Wavelength (µm)	0.78-2.5	2.5-50	50-1000

وجديرا بالذكر أن معظم أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء المستخدمة في المعامل التحليلية تستخدم منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid Infrared (MIR) حيث انها تفي بمعظم التحاليل الكيفية والكمية المطلوبة ، اما منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة Near Infrared (NIR) فغالبا ما يتم دمجها في أجهزة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وهي مفيدة في الدراسات الخاصة بتحكم العمليات Process Control ، اما منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة(Far Infrared (FIR فتستخدم لتحليل المركبات العضوية وغير العضوية التي تحتوي على ذرات ثقيلة يزيد عدد الكتلة mass number فيها عن ٢٠ وتفيد في الدراسات الخاصة بالهيكل البنائي للعينات.

وكما ذكرنا مسبقا من أنه لا بد من توافر شرطيين أساسين من أجل امتصاص المادة للأشعة الكهرومغناطيسية وهما توافر آلية لتفاعل المجال الكهربي أو المغناطيسي بالمادة و تطابُق طاقة الأشعة الممتصة لفرق الطاقة بين مستويين الطاقة المحددين الكم.

من المعلوم أن الجزيئيات تكون في حالة اهتزاز مستمر في حالة درجات الحرارة الأعلى من الصفر وحين تسلط الأشعة تحت الحمراء على جزئ بتردد مطابق لتردد طاقة الاهتزاز فإن الجزيء يمتص تلك الأشعة وينتقل من الحالة الاهتزازية الأرضية ground vibrational state (v=0) إلى الحالة الاهتزازية الأولى المثارة first vibrational excited state (v = 1) ، وتبلغ كمية الطاقة الضوئية الممتصة مقدارا يساوي $h\nu_0$ حيث أن

h هو ثابت بلانك ، و v_0 هو التردد الاهتزازي الرئيسي fundamental vibrational frequency ويمكن تمثيل هذه الطاقة بالمعادلة التالية

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h v_0$$

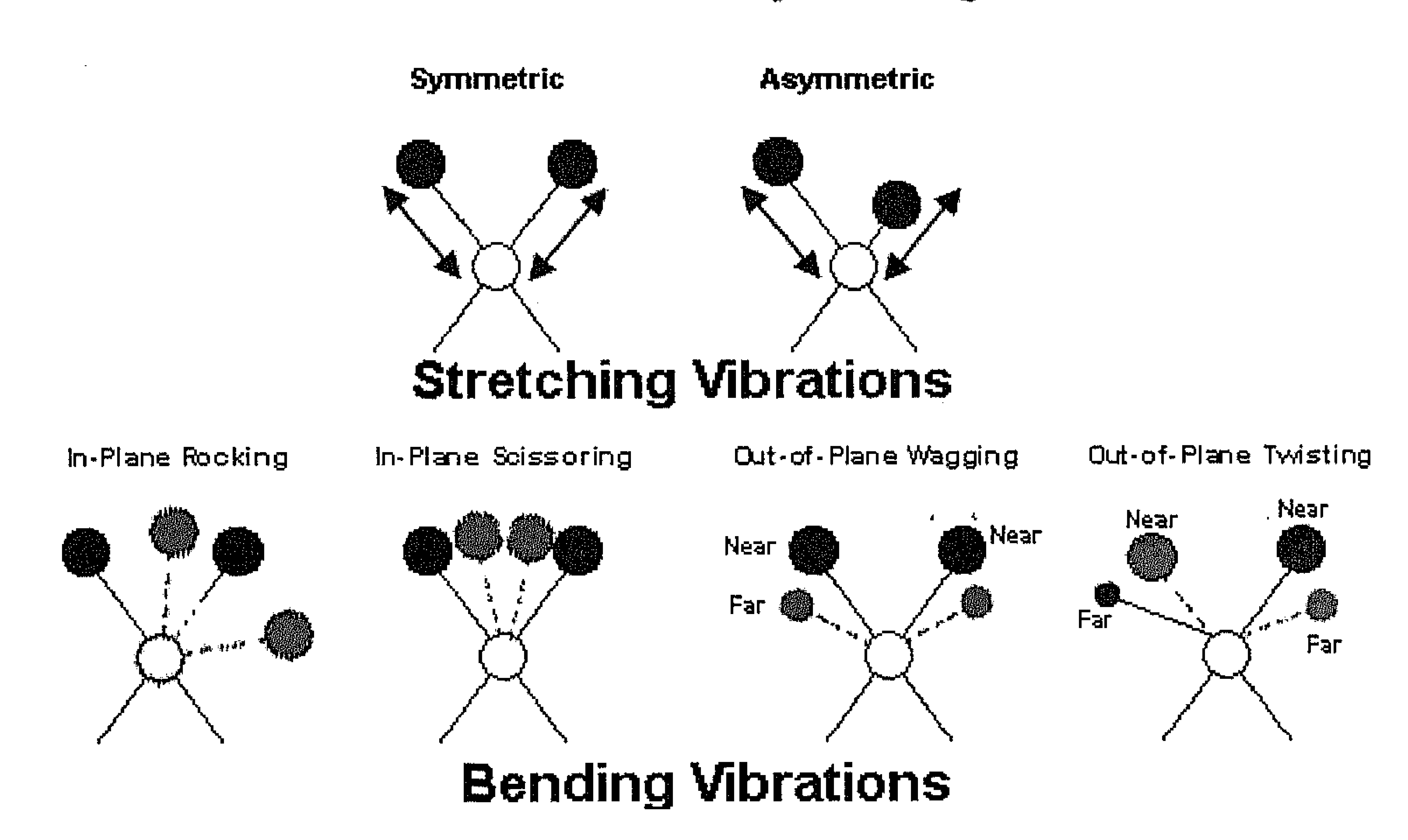
حيث أن E_v : هي الطاقة للأشكال الاهتزازية المسموح بها The energy for allowed vibrational modes.

و v : هو عدد الكم الاهتزازي The vibrational quantum number

و V_o : هو التردد الاهتزازي الرئيسي للرابطة Bond's fundamental vibrational frequency ويتم تقديره طبقا لنوه الرابطة وكتله الذرات على طرفي الرابطة.

ويختلف عدد اشكال الاهتزازات الطبيعية الممكن حدوثها possible normal vibrational modes لجزيء ما تبعا لشكل الجزيء نفسه ، فمن المعلوم أن لكل ذرة ثلاث درجات من الاستقلالية degree of freedom ناتجة عن تحركها حول محاورها الثلاث الأفقية والرأسية والجانبية (س، ص، ع) (X,Y,Z) ، فإذا احتوى الجزيء على عدد من الذرات تساوي (ن) فإنه له عدد من درجات الاستقلالية تساوي ٣ن (3N) ، إلا أن كل جزئ يحتاج لثلاث درجات من الاستقلالية لوصف حركة الجزيء في الفراغ وثلاث أخرى متعلقة بدوران الجزيء نفسه ، وبالتالي فإن المتبقي من دراجات الاستقلالية (٣ن-٦) (3N-6) هي طرق اهتزازية حقيقية للجزيء الغير خطي ، فعلى سبيل المثال مركب مثل البنزين benzene (C6H6) يحتوي على ١٢ ذرة وهو مركب حلقي أي أنه غير خطي وبتطبيق المعادلة السابقة نجد أن عدد أشكال الاهتزازات الطبيعية الممكنة ثلاثون اهتزازا إلا أنه ليست جميعها تؤدي إلى امتصاص الأشعة تحت الحمراء. أما الجزيئات الخطية Linear فإن عدد اشكال الاهتزازات الطبيعية الممكنة له تساوي (٣ن-٥)(3N-5) حيث أن درجتين استقلاليتين فقط وليس ثلاث تكفي لوصف دوران الجزيء.

ومن الملاحظ دائما ان عدد نطاقات امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR absorption bands تختلف عن عدد الاشكال الاهتزازية الطبيعية الممكن حدوثها Possible normal vibrational modes ، ويرجع هذا بسبب بعض الأشكال الاهتزازية لا تتفاعل مع الأشعة تحت الحمراء مما يقلص من نطاقات الامتصاص ، كما قد تظهر نطاقات جديدة نتيجة الموجات التناغمية Overtones التي تم شرحها في الباب السابق ، وعندما يمتص الجزيء الأشعة تحت الحمراء فإن هذه الطاقة الممتصة تتحول إلى اهتزازات إما تكون اهتزازات تمددية Stretching vibrations أو اهتزازات منحنية Bending Vibrations ولكل منهما عدة أشكال كما هو موضح بالشكل التالي:



شكل ٣٠: أشكال الاهتزازات التمددية والمنحنية للمركبات

٣،٢ المكونات الأساسية لمطياف الأشعة تحت الحمراء

تنقسم اجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء إلي نوعين هما أجهزة المطياف التشتتية Dispersive Spectrometers وأجهزة مطياف محوّل فوريية للأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) وسوف نهتم هنا بدارسة النوع الثاني حيث انه الاكثر شيوعا واستخداما في معامل التحاليل الكيميائية المختلفة وقد قام بالحل محل أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء التشتتية نظرا لسرعته الشديدة ودقة قياسه المتناهية.

وتتكون أجهزة مطياف محوّل فوريية للأشعة تحت الحمراء من ثلاث مكونات رئيسية هي مصدر الإشعاع Radiation source ومقياس تداخل الأمواج Interferometer والكاشف Detector، وفيما يلي سوف تقوم بدراستهم بشيء من التفصيل.

٣،٢،١ مصدر الضوء Light Source

تختلف مصادر الأشعة تحت الحمراء طبقا المناطق المرغوبة فمصدر الأشعة الحمراء المتوسطة MIR تختلف عن القريبةNIR وتختلف عن البعيدة FIR.

مصادر الأشعة الحمراء المتوسطة MIR Sources

تعتبر الأجسام السوداء ذات الحرارة المرتفعة high temperature black body هي أفضل مصادر الأشعة الحمراء المتوسطة ، وتعتبر قضبان كربيد السيليكون مقاومة التسخين[1] resistively heated silicon carbide rod المصْدر الشائع للأشعة تحت الحمراء المتوسطة MIR وتعرف تجاريا باسم جلوبار Globar ويعطي طيفا مستمرا ذا أطوال موجية

[1] يقصد بالأجسام مقاومة التسخين هي تلك الأجسام التي تحتوي على مقاومة وينتج عنها حرارة عند مرور تيار كهربي فيها.

ما بين ١-٤٠ ميكروميتر ، وقديما كانت تحتاج إلى تبريد مائي لمنع احتراق الوصلات الكهربائية حيث أن حرارة تشغيلها حوالي ١٣٠٠ كلفن ، ولكن حديثا تم استخدام نواع من السراميك لا يحتاج الى تبريد مائي.

كما استخدم قديما أيضا بعض الملفات السلكية التي لا تحتاج إلى تبريد مائي مثل النكروم nichrome او سبائك الكانثال Kanthal حيث كانت تعطي طيفا إشعاعيا مستمرا في النطاق الموجي٠,٧٥-٢٠ ميكروميتر إلا أن شدة الإشعاع الخارج منها ضعيفة ولا تستخدم حاليا إلا نادرا.

أما مصدر نيرنست جلوير Nernest Glower أو حملقة نيرنست المصنعة من الأكاسيد الحرارية refractory oxides فهي تستخدم كمصدر إشعاعي مستمر يغطي الأطوال الموجية ما بين ٠,٤-٢٠ ميكروميتر ولكن يعيبها أن مدى العدد الموجي لا يزيد عن ٢٠٠٠ سم$^{-1}$.

مصادر الأشعة تحت الحمراء القريبة NIR Sources

تعتبر مصابيح هالوجينات التنجستن الكوارتزية Quartz–Tungsten–Halogen (QTH) أفضل مصدر الأشعة تحت الحمراء القريبة NIR حيث أن حرارة تشغيلها أعلى من تلك المستخدمة في MIR ، وهي أكثر تفضيلا من مصابيح التنجستن التقليدية من حيث شدة الإشعاع.

مصادر الأشعة تحت الحمراء البعيدة FIR Sources

يعتبر المصدر التقليدي للأشعة تحت الحمراء البعيدة هي مصابيح الزئبق عالية الضغط high-pressure mercury lamp .

٣،٢،٢ محددات الطول الموجي Wavelength Selectors

توجد عدة انواع من محددات الأطوال الموجية المستخدمة في مطياف الأشعة تحت الحمراء وعليها تنقسم هذه الأجهزة إلى عدة أنواع:

١) المطياف الترشيحي للأشعة تحت الحمراء IR Filter Photometer

وهو أبسط أنواع أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء حيث يعتمد على المرشحات filters في تحديد الطول الموجي المطلوب وتستخدم هذه النوعية من الأجهزة في تحليل الغازات مثل غاز اول اوكسيد الكربون Carbon monoxide (CO) وغاز سيانيد الهيدروجين Hydrogen Cyanide (HCN) ، وتتميز بسهولة تنقلها من مكان إلى آخر.

٢) مطياف الأشعة تحت الحمراء ذو اللون الموحد IR Spectrophotometer

يستخدم مطياف الأشعة تحت الحمراء ذو اللون الموحد الموحدات اللونية monochromators كتلك المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ويوجد منه ما هو أحادي المسار الضوئي Single-beam ومنه ما هو ثنائي المسار الضوئي Double-beam، وتفضل الأجهزة ثنائية المسار من اجل سهولة تصحيح امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة غاز ثاني أوكسيد الكربون وبخار الماء الموجودان في الهواء المحيط ، وتبلغ قدرة التفريق Resolution في هذه الأجهزة ١-٣ سم$^{-1}$.

٣) مطياف محوِّل فورييه للأشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

يستخدم مطياف محوِّل فورييه للأشعة تحت الحمراء مقياس تداخل الأمواج Interferometer[٢] بدلا عن الموحدات اللونية ، وحيث أن مطياف محول فورييه له مسار ضوئي وحيد ، لذا يستلزم أخذ طيف لخلفية الجهاز Background spectrum بشكل منفصل حيث يتم القياس في حالة عدم وجود العينة ثم يقوم الجهاز بتخزينها تلقائيا في ذاكرته وبالتالي يمكنه سهولة تصحيح امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة غاز ثاني أوكسيد الكربون وبخار الماء الموجودان في الهواء المحيط ، ويعتبر مطياف محول فورييه أفضل أجهزة قياس الأشعة تحت الحمراء نظرا لسرعته الشديدة ودقته المتناهية.

٣،٢،٣ مقصورة العينة Sample Compartment

تتوسط مقصورة العينة مصدر الضوء من ناحية والكاشف من الناحية الأخرى ، ويتم تصميها طبقا لنوعية القياس المطلوبة ، وفيما يلي سوف نطرق لطرق القياس المختلفة وكيفية تصميم مقصورة العينة لتناسب التطبيق المطلوب.

٣،٢،٣،١ طرق قياس العينات عن طريق نفاذية الأشعة تحت الحمراء خلال العينة

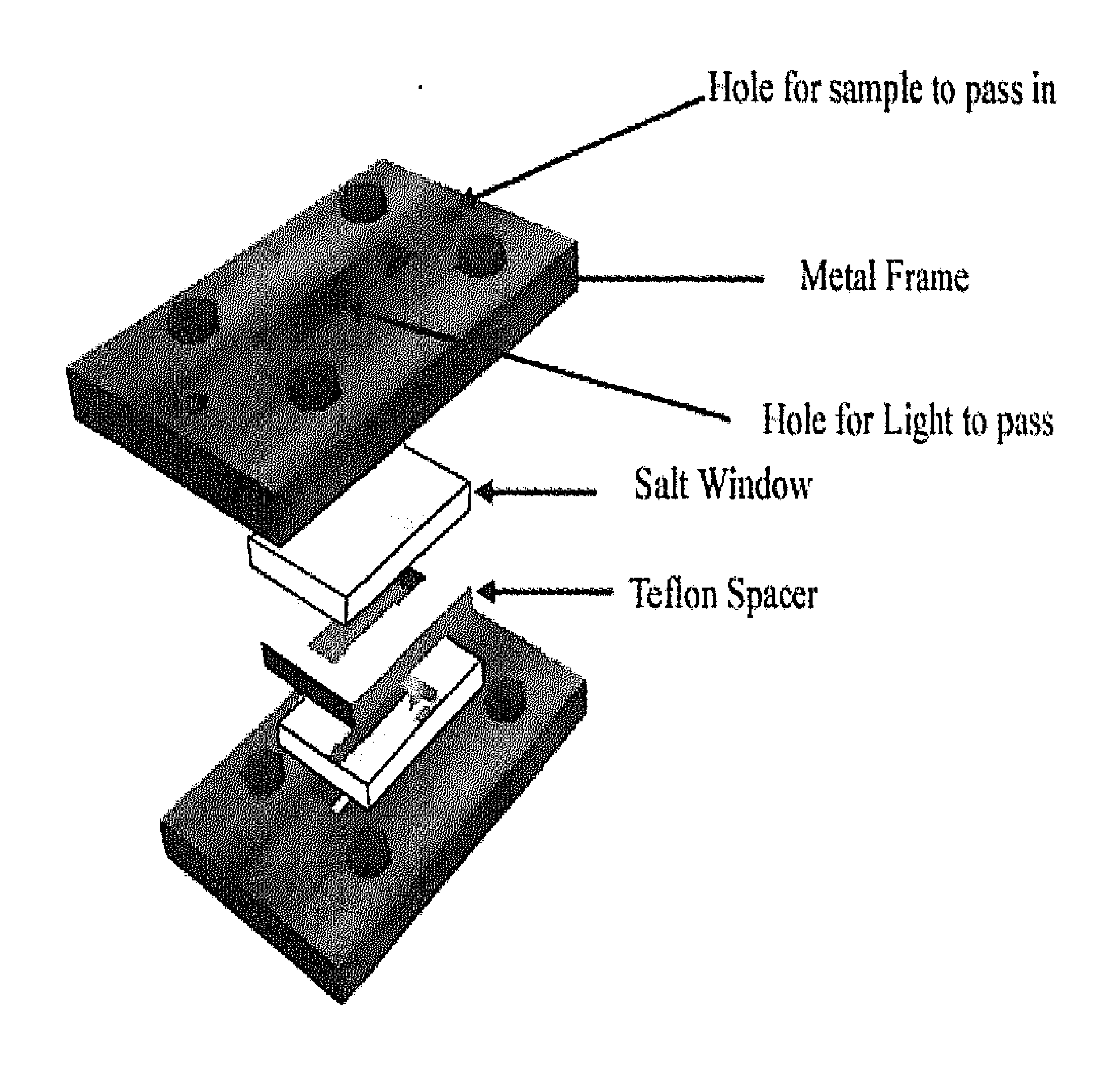
في حالة قياس العينات عن طريق نفاذية الأشعة تحت الحمراء تصنع خلايا قياس العينة دائما من مواد منفذة للأشعة تحت الحمراء مثل كلوريد الصوديوم NaCl وبروميد البوتاسيوم

[٢] راجع مقياس تداخل الأمواج في الباب الثاني

KBr ، وتكون خلايا **العينات الغازية** طويله نوعا ما حيث يبلغ مسارها الضوئي ١٠ سم ، كما يمكن الحصول على مسارات ضوئية اطول من خلال المرايا حيث يتم تمرير الشعاع عدة مرات داخل العينة. ، أما في حالة **العينات السائلة** فتوجد عدة طرق طبقا لنوع العينة وحالتها كما يلي:

١) في حالة العينات العضوية الغير متطايرة non-volatile organic liquids ، توضع قطرة من العينة بين طبقتين من الشرائح المصنعة خصيصا من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم بحيث تكون طبقه مسارها الضوئي ٠,٠١مم .

٢) في حالة العينات العضوية المتطايرة volatile organic liquids توضع العينة في خلية تشبه السابقة إلا أنها محكمة الغلق لمنع تطاير العينة ، كما يمكن تعديل المسار الضوئي داخلها عن طريق شريحة مصنعة من التيفلون Teflon spacer بأسماك thicknesses مختلفة كما هو موضح في الشكل التالي.



شكل ٣١: مكونات الخلية السائلة

- ومن الملاحظ ان هذه المحاليل قد توضع مباشرة وقد تخفف بواسطة محاليل عضوية أخرى مثل الكلوروفورم $CHCl_3$ أو رابع كلوريد الكربون CCl_4 أو ثاني كبريت الكربون CS_2 أو الهكسان الحلقي Cyclohexane او طبقا للطريقة القياسية المعتمدة للتحليل.

٣) في حالة عينات المحاليل المائية Aqueous solution ، فتظهر مشكلتها الرئيسة في إذابتها للنافذة الملحية salt window ، وبالتالي لا تصلح هذه الطريقة ، لذلك يتم اللجوء وحدة الانكسار الكُلّي المُوهن Attenuated Total Reflectance (ATR) ، وسوف نقوم بشرحها تفصيليا فيما بعد في هذا الفصل.

أما في **حالة العينات الصلبة** فتوجد عدة طرق لقياسها منها إذابتها في محلول مناسب والتعامل معه كعينة سائلة ، أو وضع بعض القطرات من محلول مناسب على العينة الصلبة وجعلها تجف على سطح شريحة ثم وضع هذه الشريحة في المسار الضوئي للمطياف ، اما الطريقة الأشهر استخداما فهي أقراص بروميد البوتاسيوم KBr Pellet حيث يتميز مسحوق بروميد البوتاسيوم الجاف بتحوله إلى قرص شفاف منفذ للأشعة المرئية وتحت الحمراء حال تعرضه لضغط شديد ، لذا تتم خلط كمية من العينة لا تزيد عن ٢% بكمية من مسحوق بروميد البوتاسيوم ثم توضع داخل قالب القرص pellet die ثم يوضع القالب داخل مكبس هيدروليكي Hydraulic Press ليتكون في النهاية قرص شفاف أو شبه شفاف يقاس بواسطة المطياف ، كما يمكن أن يخلط جزء صغير من العينة بزيت معدني mineral oil وتخلط جيدا لتكون عجينة يمكن قياسها.

٣،٢،٣،٢ طرق قياس العينات عن طرق انكسار الأشعة تحت الحمراء Reflectance

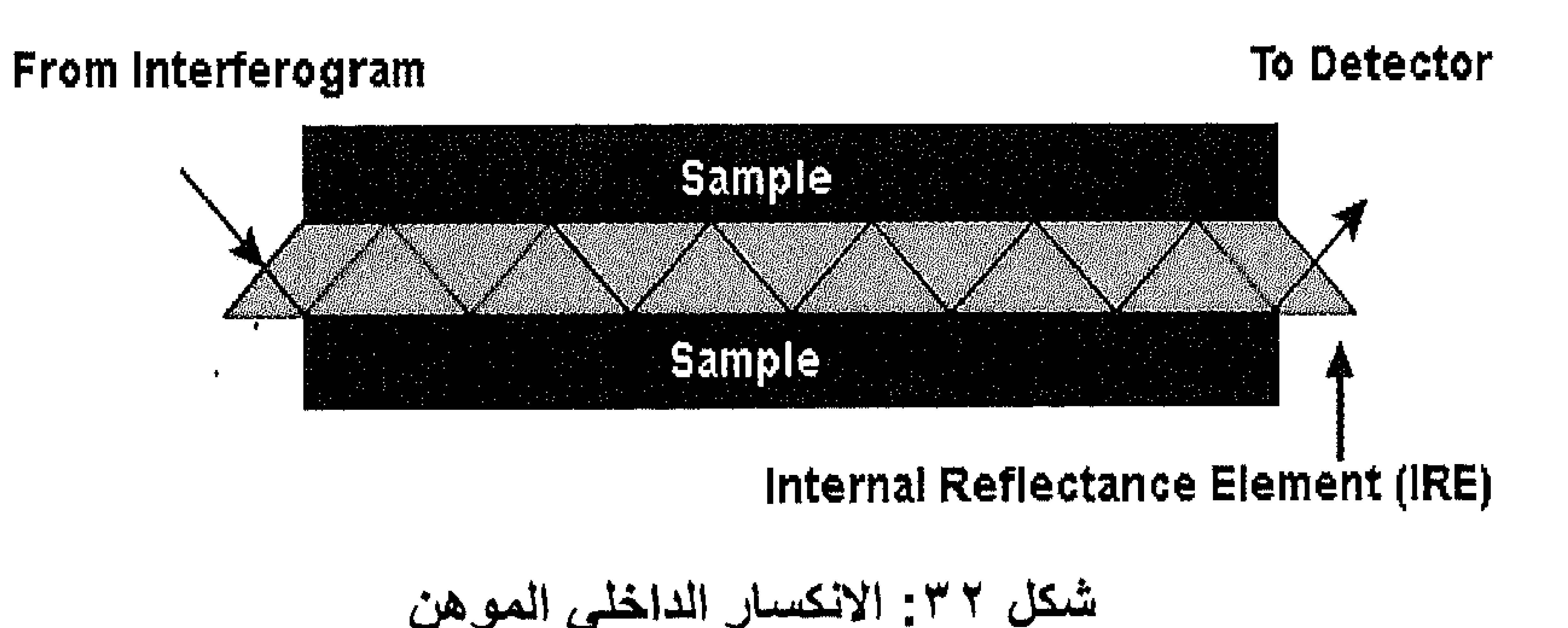
ويتم خلالها قياس الضوء المنكسر خلال العينة وتوجد عدة طرق لقياس الضوء المنكسر وسوف نتناولها هنا بشيء من التفصيل:

١) الانكسار البَرّاق Specular Reflectance

تصب العينة على هيئة غشاء رقيق شبيه بالمرآه على سطح مستوي ، وتثبت العينة في الهواء حيث تسقط عليها الأشعة تحت الحمراء مارة بالهواء ثم تنعكس مرة أخرى للكاشف.

٢) الانكسار الداخلي Internal Reflectance

ويتم فيها ضغط العينة على مادة شفافة لها معامل انكسار عالي يطلق عليها عنصر الانكسار الداخلي Internal Reflection Element (IRE) مثل سيلنيد الزنك Zinc selenide (SeZn) ، حيث يمر خلالها الأشعة تحت الحمراء بعد انكسارها من العينة ، كما يطلق اسم الانكسار الداخلي المتعدد multiple internal reflectance على تلك الأجهزة التي يحدث فيها انكسارات متعددة نتيجة ضغط العينة على كل من الحافتين العليا والسفلى لعنصر الانكسار الداخلي مما ينشأ عنه انكسارات متتاليه خلال العينة مما يسمح بزيادة سطح التفاعل بين المادة والأشعة تحت الحمراء ينتج عنها وهن (ضعف) هذه الأشعة ، لذا يطلق عليها الانكسار الداخلي الموهَن Attenuated Internal Reflectance كما هو موضح في الشكل التالي



شكل ٣٢: الانكسار الداخلي الموهن

وتعتمد وحدة الانكسار الكلي الموهن Attenuated Total Reflectance (ATR) علي مبدأ الانكسار الداخلي المتعدد ، وتستخدم في تحليل تلك المواد التي من الصعب تحليلها باستخدام النفاذية (مثل شرائح البوليمرات و المحاليل المائية) كما يمكن استخدامها لتحليل عينات التربة بدون أي معالجة مسبقة.

٣) الانكسار المتشتت Diffuse reflectance

وتستخدم هذه التقنية عندما تكون العينات الصلبة ذات سطح خشن حيث لا يجدي معها الانكسار الكلي الموهن، ويتم فيها خلط العينة بمسحوق بروميد البوتاسيوم وتوضع فيما يشبه الفنجان وعند سقوط اشعة IR عليها فإنها تتشتت في جميع الاتجاهات ويقوم الكاشف بالتقاط بعض الأشعة المتشتتة.

٣،٢،٤ الكواشف Detectors

تنقسم كواشف مطياف الأشعة تحت الحمراء إلي نوعين كواشف حرارية وكواشف كمية.

٣،٢،٤،١ الكواشف الحرارية Thermal Detectors

تعمل الكواشف الحرارية عن طريق استشعار التغير في درجة الحرارة لمادة ممتصة ، يوجد منها عدة أنواع طبقا لمخرجات الكاشف detector output.

- المزدوجات الحرارية thermocouples: تكون فيها المخرجات على هيئة قوة دافعة كهربية electromotive force.
- مقياس الإشعاع الحراري bolometers: تكون فيها المخرجات على هيئة تغير في المقاومة للموصل Conductor.

- مقياس الإشعاع الحراري للمقاوم الحراري thermistor bolometers: تكون فيها المخرجات على هيئة تغير في المقاومة لشبه الموصل Semiconductor .
- الكواشف الهوائية pneumatic detectors: تكون المخرجات على هيئة تحرك للغشاء نتيجة تمدد الغاز.

وبالرغم من استخدام جميع هذه الكواشف خلال القرن الماضي إلا أنها تعوق عمل المطياف إلى حد ما حيث أن وقت الاستجابة لها أطوال من سرعة توليد الترددات بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء ، ويمكن تحسين أداء هذه الكواشف عن طريق تبريد هذه الكواشف إلى درجة النيتروجين السائل cryogenically cooled.

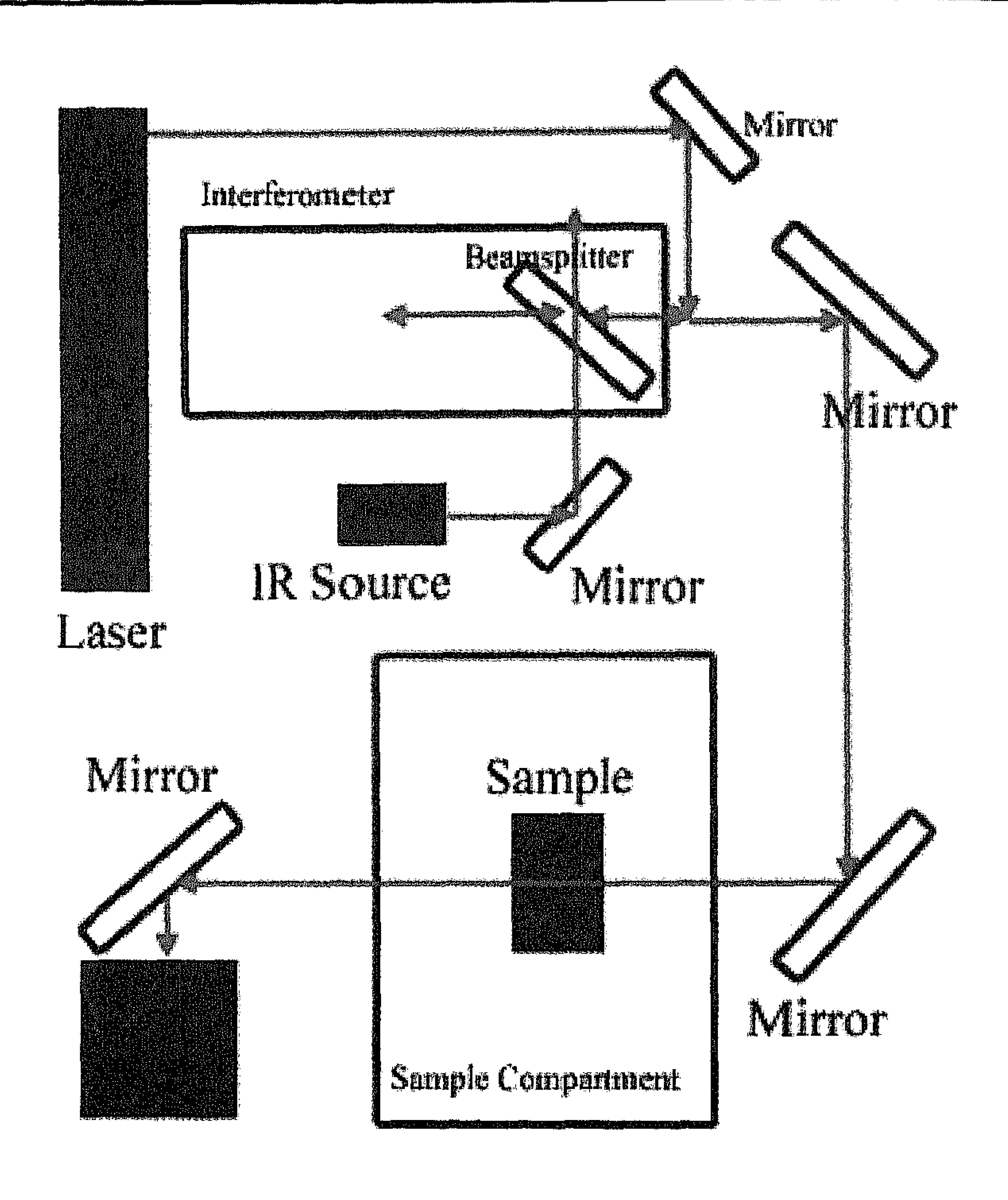
- مقياس الإشعاع الحراري الكهربي pyroelectric bolometers: أفضل أنواع كواشف الأشعة تحت الحمراء حيث يتميز بالسرعة والدقة العاليين وقلة تكلفته بالإضافة إلى أن درجة حرارة تشغيله هي حرارة الغرفة العادية حيث تدمج عناصر فيروكهربية[٣] Ferroelectric materials.

٢،٤،٢،٣ الكواشف الكمية Quantum Detectors

وهي تعتمد على تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع الإلكترونات الموجودة في مادة صلبة محدثه إثارتها ، وتزداد حساسية هذه النوعية من الكواشف بزيادة الطول الموجي حيث أن الفولت الناتج يزداد بزيادة الطول الموجي على عكس الكواشف الحرارية التي تكون ثابته باختلاف الأطوال الموجية.

لاحظ الشكل التالي لمكونات مطياف محول فورتييه للأشعة تحت الحمراء.

[٣] المواد الفيروكهربائية : Ferroelectric materials هي نوع خاص من المواد العازلة تمتلك استقطابا تلقائي Spontaneous Polarization والذي يمكن عكسه باستخدام مجال كهربائي خارجي ، كما تتغير درجة استقطابها تبعا لدرجة الحرارة.



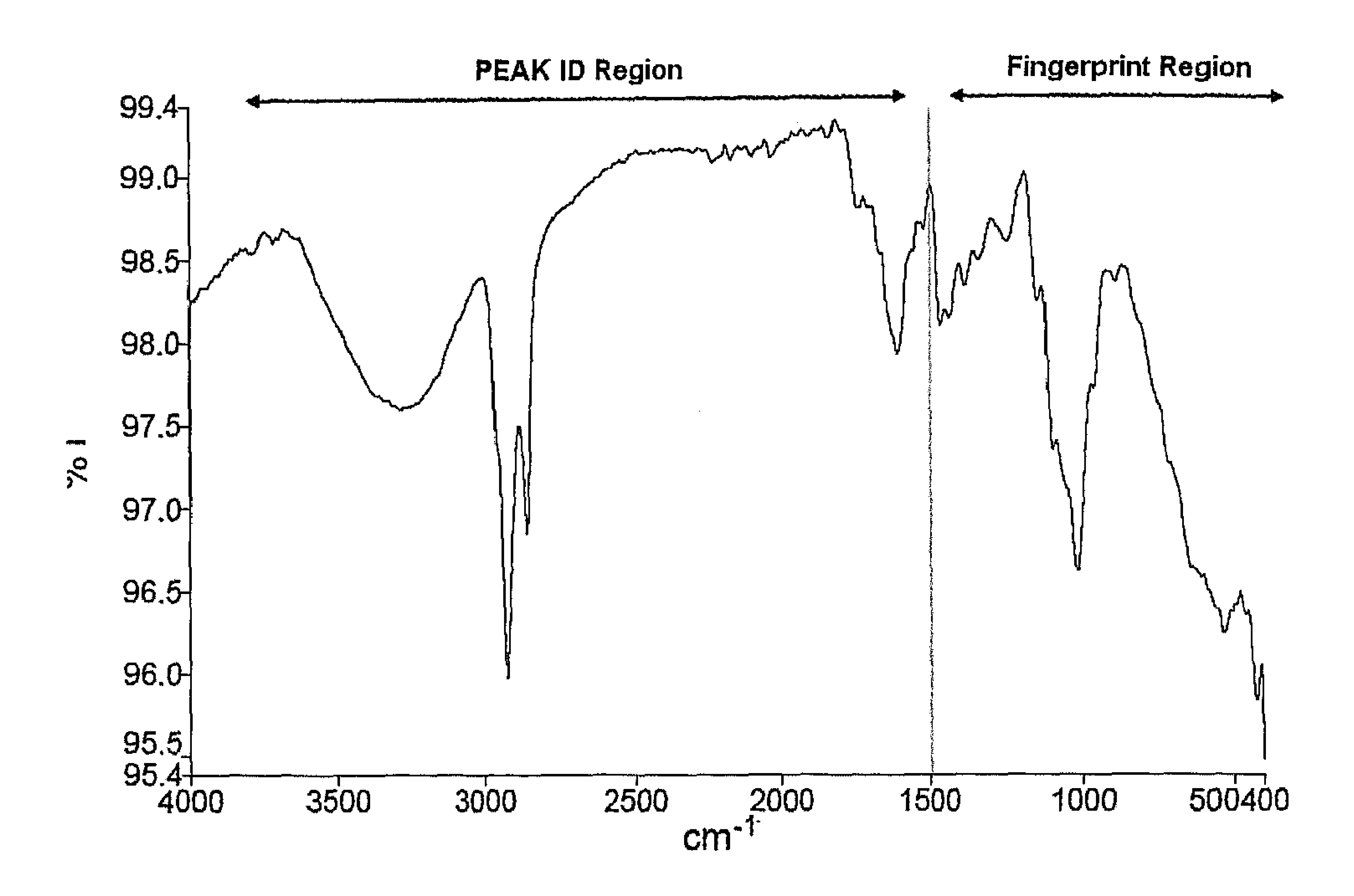
شكل ٣٣: مكونات مطياف محول فورتييه للأشعة تحت الحمراء

٣،٣ تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء المتوسطة MID

سوف نقوم هنا بدراسة تفسير الأشعة تحت الحمراء المتوسطة فقط حيث أنها الأكثر شيوعا واستخداما في معامل التحاليل والمعامل البحثية المختلفة ، و يمتد طيف الأشعة تحت الحمراء من ٢,٥ ميكروميتر إلي ١٧ ميكروميتر طول موجي ، أو من ٤٠٠٠ سم$^{-1}$ إلى

حوالي ٤٠٠ سم-١ عدد موجي ، ويمكن تمثيل الأشعة تحت الحمراء المتوسطة كطيف امتصاص أو طيف نفاذية ، إلا أن طيف النفاذية هو الأكثر تفضيلا ، ويكون فيه العدد الموجي على المحور الأفقي بينما تكون النسبة المئوية للنفاذية على المحور الرأسي.

وينقسم الطيف نظريا إلى منطقتين **المنطقة الاولى** يطلق عليها منطقة تعريف القمم Peak ID region وهي تمتد ما بين ٤٠٠٠-١٥٠٠ سم-١ ، وسميت بهذا الاسم نظرا لتكون قمم الأعداد الموجية التي ترتبط بالروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية بالمُركب ، أما **المنطقة الثانية** فتمتد من ١٥٠٠-٤٠٠ سم-١ ويطلق عيها منطقة البصمة Fingerprint region وهي منطقة شديدة الزحام ومليئة بالقمم الصغيرة التي يصعب ربطها بالروابط الكيميائية او بالمجموعات الوظيفية ، لكن تستخدم في مقارنة طيف مركب معلوم لتعريف العينة محل الدراسة ، والأجهزة الحديثة تحتوي على برنامج يحتوي على مكتبة من آلاف الأطياف المخزنة بداخله حيث يقوم البرنامج بعمل مقارنة بين طيف المادة وأطياف المركبات المخزنة بداخله لتقدير أعلى نسب الاحتمالية لهذه المادة ، لاحظ منطقة تعريف القمم ومنطقة البصمة في الشكل التالي.



شكل ٣٤: نطاقات طيف الأشعة تحت الحمراء

الخلاصة

- يهدف قياس الأشعة تحت الحمراء إلى دراسة المجموعات الوظيفية التي تمتص ترددا معينة من الأشعة تحت الحمراء وبالتالي التعرف على التركيب الكيميائي لتلك للمركبات.
- تنقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلي ثلاث مناطق هي مناطق هي منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة ومنطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة.
- تنقسم اجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء إلي نوعين هما أجهزة المطياف التشتتية وأجهزة مطياف محوّل فورييه للأشعة تحت الحمراء ، وتتكون أجهزة مطياف محوّل

فورييه للأشعة تحت الحمراء من ثلاث مكونات رئيسية هي مصدر الإشعاع ومقياس تداخل الأمواج والكاشف.

- تعتبر قضبان كربيد السيليكون مقاومة التسخين المصْدر الشائع للأشعة تحت الحمراء المتوسطة ، أما مصابيح هالوجينات التنجستن الكوارتزية فهي أفضل مصدر الأشعة تحت الحمراء القريبة ، كما تعتبر مصابيح الزئبق عالية الضغط المصدر التقليدي للأشعة تحت الحمراء البعيدة.
- يستخدم مطياف محوِّل فورييه للأشعة تحت الحمراء مقياس تداخل الأمواج بدلا عن الموحدات اللونية.
- في حالة قياس العينات عن طريق نفاذية الأشعة تحت الحمراء تصنع خلايا قياس العينة دائما من مواد منفذة للأشعة تحت الحمراء مثل كلوريد الصوديوم NaCl وبروميد البوتاسيوم KBr.
- تعتمد وحدة الانكسار الكلي (ATR) علي مبدأ الانكسار الداخلي المتعدد ، وتستخدم في تحليل تلك المواد التي من الصعب تحليلها باستخدام النفاذية (مثل شرائح البوليمرات و المحاليل المائية) كما يمكن استخدامها لتحليل عينات التربة بدون أي معالجة مسبقة.
- تنقسم كواشف مطياف الأشعة تحت الحمراء إلي نوعين كواشف حرارية وكواشف كمية ، تعمل الكواشف الحرارية عن طريق استشعار التغير في درجة الحرارة لمادة ممتصة بينما تعتمد الكواشف الكمية على تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع الإلكترونات الموجودة في مادة صلبة محدثه إثارتها.
- وينقسم الطيف نظريا إلى منطقتين المنطقة الاولى يطلق عليها منطقة تعريف القمم Peak وهي تمتد ما بين ٤٠٠٠-١٥٠٠ سم$^{-1}$ ، أما المنطقة الثانية فتمتد من ١٥٠٠-٤٠٠ سم$^{-1}$ ويطلق عيها منطقة البصمة.

الباب الثالث

الأجهزة المعتمدة على الامتصاص الطيفي

الفصل الثالث

أجهزة مطياف الامتصاص الذري

Atomic Absorption Spectroscopy (AAs)

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- أهم استخدامات وتطبيقات مطياف الامتصاص الذري
- أهم نقاط قصور مطياف الامتصاص الذري.
- مكونات وكيفية عمل مطياف الامتصاص الذري.
- المهارات الفنية المتعلقة بالقياسات الفنية لمطياف الامتصاص الذري.

٢ نظره عامة على مطياف الامتصاص الذري

يقصد بعلم الأطياف الذرية (المطيافية) Atomic Spectroscopy هو ذلك العلم الذي يهتم بدراسة امتصاص وانبعاث الأشعة المرئية والفوق بنفسجية من الذرات Atoms والأيونات الذرية Monoatomic ions (تحديدا الفلزات metals)، وتحدث الامتصاصية الذرية نتيجة امتصاص الذرات وهي في الحالة الغازية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من

مصدر ضوئي ، وتتميز الأطياف الذرية بضيق نطاق الأطوال الموجية لذا يطلق عليها الخطوط الطيفية Spectral lines حيث أن عملية الامتصاص الذري والتي يتبعها انتقالات الكترونية إلى مستويات الطاقة الأعلى تخلو من الانتقالات الاهتزازية نظرا لعدم وجود روابط تساهمية كالتي تميز الجزيئيات.

أوجه اختلاف المطيافية الذرية عن الجزيئة

تختلف المطيافية الذرية عن الجزيئة في عدة نقاط هي:

١) حيث أن عملية قياس الأطياف الذرية تستوجب وجود الفلز في صورة غازية مما يستلزم وجود طاقة حرارية عالية لتحويل أيونات الذرات الذائبة في الماء إلى صورة غازية في عملية تسمى الانقسام الذري (الانحلال الذري) Atomization .

٢) تختلف طريقة إدخال العينة في المطيافية الذرية عن المطيافية الجزيئية ، حيث أنه في حالة المطيافية الذرية يستوجب وجود وحدة تقوم بتحويل العينة السائلة إلى ذرات غازية تسمي المرذاذ الذري Atomizer ، وقد تم تصميم هذه الوحدة والجهاز بحيث يتحمل الطاقة الحرارية العالية.

٣) كما تختلف مصادر الضوء في حالة المطيافية الذرية عن المطيافية الجزيئية حيث أن في أجهزة الامتصاص الذري تكون مصادر الضوء خطية أما في حالة المطيافية الجزيئية Linear Sources فإن مصادر الضوء تكون مستمرة Continuous Sources.

٤) تتقيد المطيافية الذرية بقياس الفلزات فقط أما المطيافية الجزيئية فيمكن من خلالها قياس عدد كبير من المركبات.

٣ أهم استخدامات وتطبيقات مطياف الامتصاص الذري

يستخدم مطياف الامتصاص الذري للتقدير الكمي والكيفي لعدد كبير من فلزات الجدول الدوري في العينات المائية والبيولوجية والغذائية بالإضافة إلى العينات البيئية ومخلفات العناصر وملوثات الهواء وغيرها ، ومعظم العينات السائلة لا تحتاج إلى معالجة إلا أن العينات الصلبة تحتاج إلى هضم digestionأو استخلاص solvent extraction أو صهر fusion كما تحتاج العينات الغازية إلى إذابتها في وسط مناسب.

٤ أهم نقاط قصور مطياف الامتصاص الذري

تتمثل أهم عيوب وقصور تقنية التحليل باستخدام مطياف الامتصاص الذري في النقاط التالية:

١) لا يعطي أي معلومات عن الشكل الكيميائي المتواجد عليه الفلز.

٢) تقنية هدمية Destructive technique حيث لا يمكن الحصول على العينة مرة اخرى بعد انتهاء التحليل.

٣) مقصورة فقط على الفلزات metals وأشباه الفلزات metalloids.

٤) عملية تجهيز العينات مجهدة ومضيعة للوقت.

٥ كيف يعمل مطياف الامتصاص الذري؟

٥,١ المبادئ الأساسية لعمل مطياف الامتصاص الذري

يعمل مطياف الامتصاص الذري طبقا لنفس القواعد العامة التي تم شرحها سابقا حيث تعتمد على تسليط مصدر ضوئي خطي ذو طول موجي محدد بقوة ثابته ، ولكل عنصر مصدر ضوئي خاص به وعند وجود الفلزات في الحالة الغازية فإنها تقوم بامتصاص الطول الموجي الخاص بها وتثار إلي مستويات الطاقة الأعلى ويقوم المطياف بتقدير كمية الضوء الممتص

وبالتالي تقدير كمية الفلز الموجود بالعينة طبقا لقانون بير Beer's Law الذي تم دراسته مسبقا.

٥,٢ المكونات الأساسية لمطياف الامتصاص الذري

يمثل المرذاذ الذري Atomizer الوحدة الأهم في مطياف الامتصاص الذري حيث يقوم بتحويل العينة الى ذرات في الحالة الغازية تقوم بامتصاص الطيف الناتج من مصدر ضوئي خطي وهو يختلف عن المصادر الضوئية المستخدمة في مطياف الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

٥,٢,١ المرذاذ الذري Atomizer

يعتبر المرذاذ الذري أهم اختلاف بين المطياف المستخدم للامتصاص الذري وذلك المستخدم للامتصاص الجزيئي ، ويستخدم لتحويل الحليلة Analyte إلي ذرات غازية حرة ، وتسمى عملية تحويل العينات الصلبة أو السائلة إلي ذرات غازية حرة بالانقسام الذري Atomization.

توجد طريقتان للانقسام (الانحلال) الذري ؛ **<u>الطريقة الاولى</u>** هي الانحلال الذري بواسطة اللهب Flame Atomization وتسمى أجهزة المطياف التي تستخدم هذه الطريقة بمطياف الامتصاص الذري اللهبي Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (FAAS) ، أما **<u>الطريقة الثانية</u>** فهي الانحلال الذري بواسطة الطاقة الحرارية الكهربية Electrothermal Atomization و وتسمى أجهزة المطياف التي تستخدم هذه الطريقة بمطياف الامتصاص الذري الجرافيتي Graphite Atomic Absorption Spectrophotometer (GAAS) ، كما توجد طريقة أخري لبعض الفلزات وهي الانحلال الذري الكيميائي Chemical Atomization

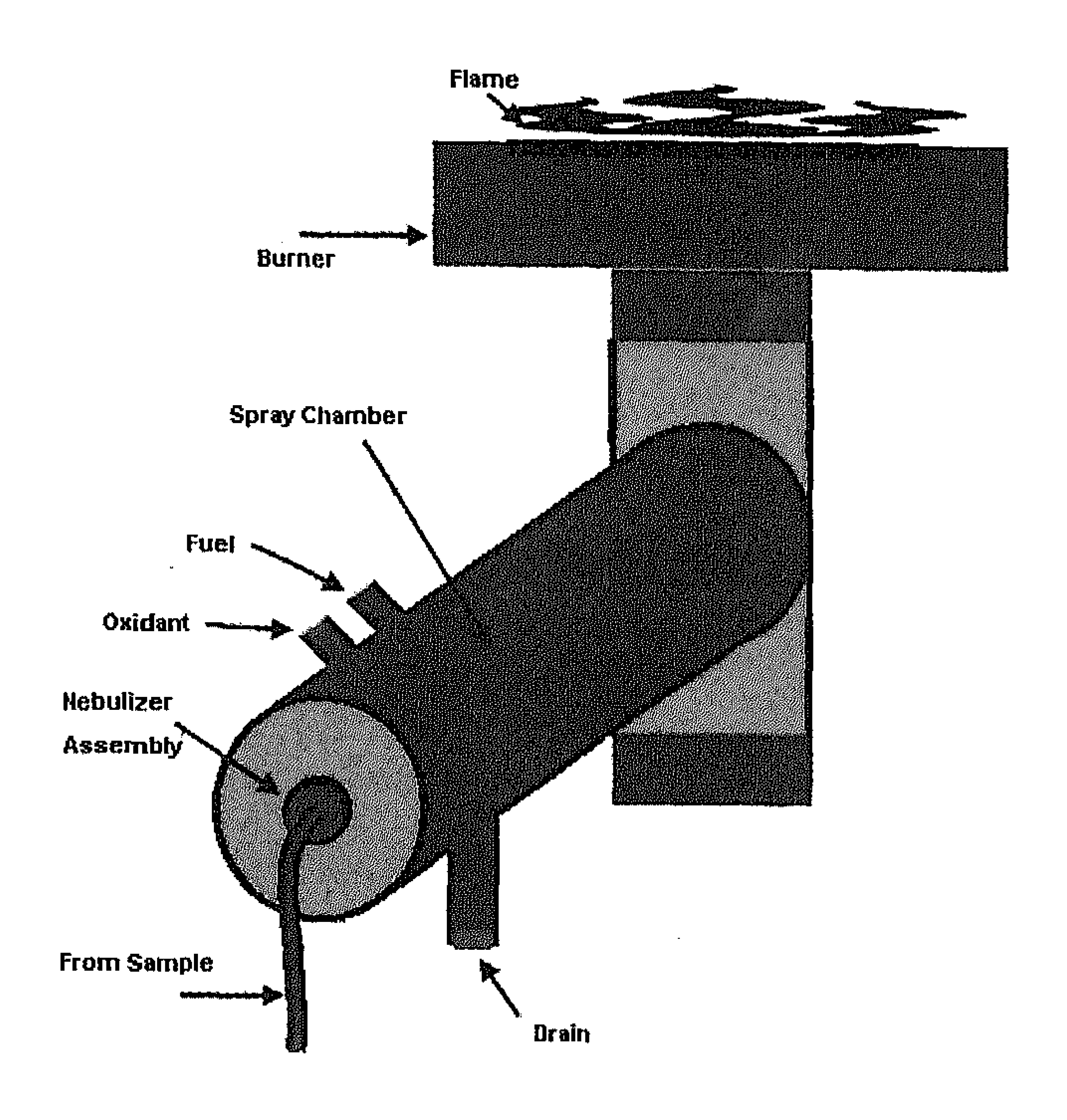
٥,٢,١,١ المرذاذ اللهبي Flame Atomizer

يعبر المرذاذ اللهبي هو الوحدة الجوهرية لمطياف الامتصاص الذري اللهبي Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (FAAS.

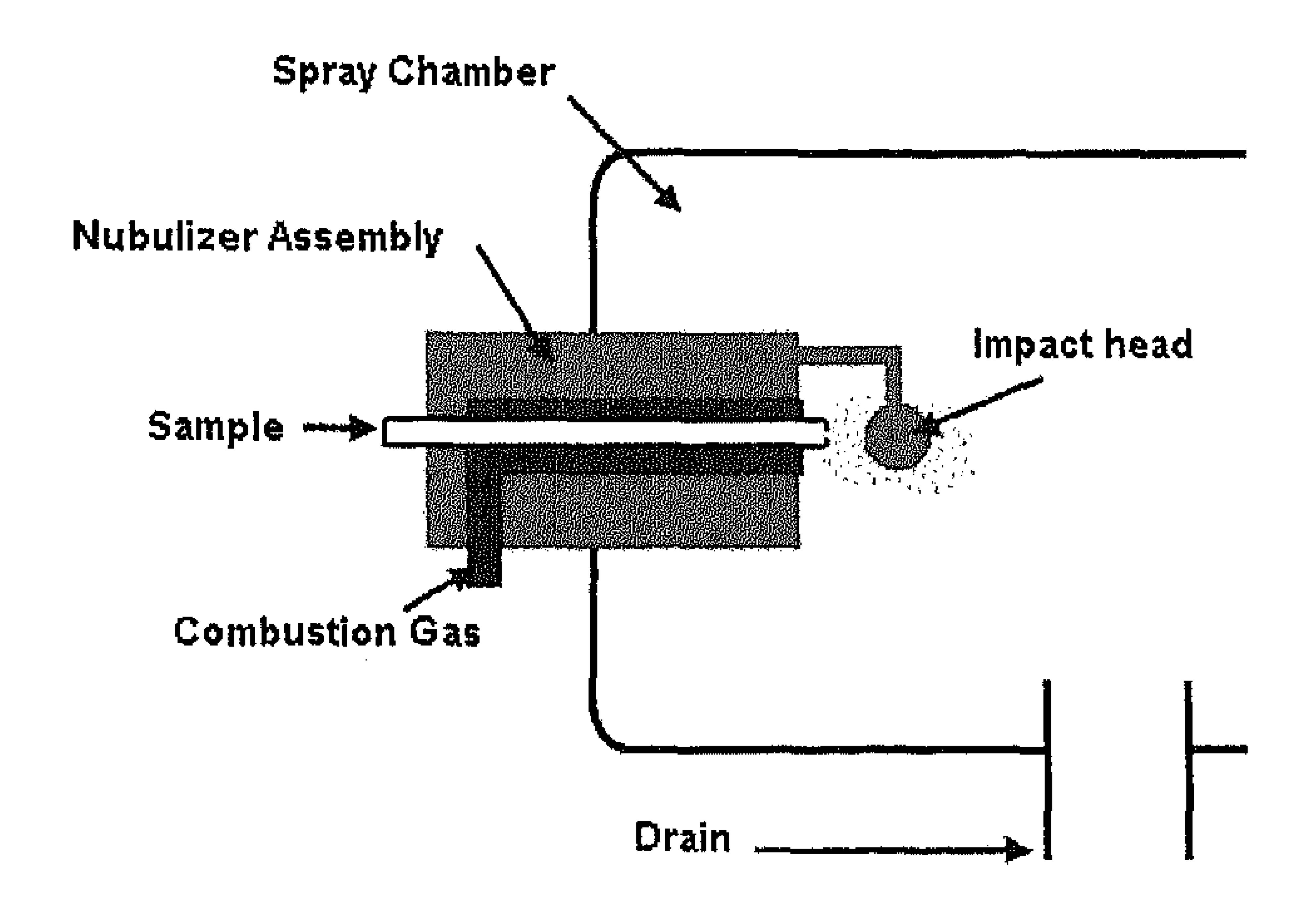
ماهي مكونات المرذاذ اللهبي؟

يتكون المرذاذ اللهبي Flame Atomizer من ثلاثة مكونات أساسية هي وحدة تجميع البخاخة Nebulizer Assembly وغرفة الرذاذ Spray Chamber والمحرقة Burner .

في البداية تقوم مضخة تمعجيه (ماصة) Peristaltic Pump بسحب العينة إلي وحدة البخاخة Nebulizer Assembly والتي تقوم بتحويل العينة السائلة إلى قطرات سائلة متناهية الصغر (ضباب) mist عن طريق دفع تيار عالي الضغط من غازات الاحتراق Combustion gas مما يؤدي إلى اصطدام العينة السائلة بالرأس الصادمة الزجاجية Glass impact head الموجودة في نهاية الأنبوبة الشعرية مكونه ضباب رذاذي aerosol mist (يمثل الضباب الرذاذي حوالي ٥% من العينة) بينما يخرج بقية السائل (حولي ٩٥% من العينة) عبر فتحة للصرف drain في غرفة الرذاذ ، ويختلط الضباب الرذاذي بغاز الاحتراق داخل غرفة الرذاذ حيث يدفعه الأخير نحو المحرقة Burner والتي تقوم بتجفيف الضباب الرذاذي وتحويله إلى رذاذ جاف dry aerosol من جسيمات صلبة صغيرة جدا وذلك بواسطة الطاقة الحرارية للهب وتسمي هذه العملية بالتجفيف Dissolvation ، ثم تتبعها عملية أخرى تسمى التطاير Volatilization حيث تتطاير هذه الجسيمات الصلبة الصغيرة إلى بخار يحتوي على جزيئات وأيونات وذرات حرة تكون على فوهة المحرقة حيث تمتص الطيف الخارج من مصباح الكاثود الأجوف Hollow Cathode Lamp ، أنظر الشكل لتوضيح شكل وعمل مرذاذ اللهب.



شكل ٣٥: مكونات المرذاذ اللهبي



شكل ٣٦: شكل تخطيطي للبخاخة وغرفة الغاز داخل المرذاذ اللهبي

ويتكون غاز الاحتراق (مصدر الطاقة الحرارية) من وقود Fuel مثل غاز الأسيتيلين او الغاز الطبيعي ومادة مؤكسدة Oxidant مثل الأكسجين أو الهواء أو أكسيد النيتروز Nitrous oxide ، ويتم خلط الغازين بنسب متكافئة إلا أنه في بعض الحالات يفضل زيادة نسبة غاز الوقود إذا كانت العينة سهلة الأكسدة ، وتختلف درجة حرارة اللهب حسب خليط الغاز المستخدم فخليط غازي الاسيتيلين والاكسجين على سبيل المثال يعطي أعلى حرارة ممكنة حيث تزيد عن ٣٠٠٠ درجة مئوية ، أما اقلها فهو خليط الغاز الطبيعي والهواء حيث تصل درجة الخليط إلى أقل من ٢٠٠٠ درجة مئوية.

وتوجد عدة انواع واشكال المحرقة إلى أن أكثر الأنواع شيوعا هي محرقة سلو Sloburner حيث تتميز بطول المسار الضوئي لها، كما تثبت المحرقة علي منصة يمكن ضبطها بحيث يمكن تعديل وضع المحرقة أفقيا ورأسيا ، ويتيح التعديل الأفقي للمحرقة Horizontal adjustment تعديل اللهب بحيث يكون على نفس خط المسار الضوئي ، كما يتيح التعديل الرأسي Vertical adjustments اختيار منطقة اللهب التي يتم قياس الامتصاصية فيها ، وللتعديل الرأسي اهمية كبري حيث أنه يتحكم في كمية الذرات المتولدة من خلال عمليتين متضادتين ؛ فزيادة ارتفاع المحرقة يؤدي إلى زيادة وقت الإقامة Residence time مما يؤدي إلى زيادة عدد الذرات الحرة في منطقة اللهب ، على الجانب الآخر قد يؤدي زيادة وقت الإقامة إلى تحول بعض الفلزات إلى أكاسيدها التي تمتص طيفا مغايرا لطيف الفلز نفسه ، وبذلك يمكننا الحصول على قياسات أكثر دقة بتحديد الارتفاع المناسب لكل فلز ، فعلى سبيل المثال الفلزات سريعة التأكسد كالكروم مثلا يفضل أن يكون منطقة القياس هي المنطقة التي تعلوا فوهة المحرقة مباشرة ، أما في الفلزات المقاومة للتأكسد كالفضة فإن عدد الذرات الحرة تزداد كلما كان منطقة القياس أعلي.

ماهي مزايا وعيوب المرذاذ اللهبي ؟

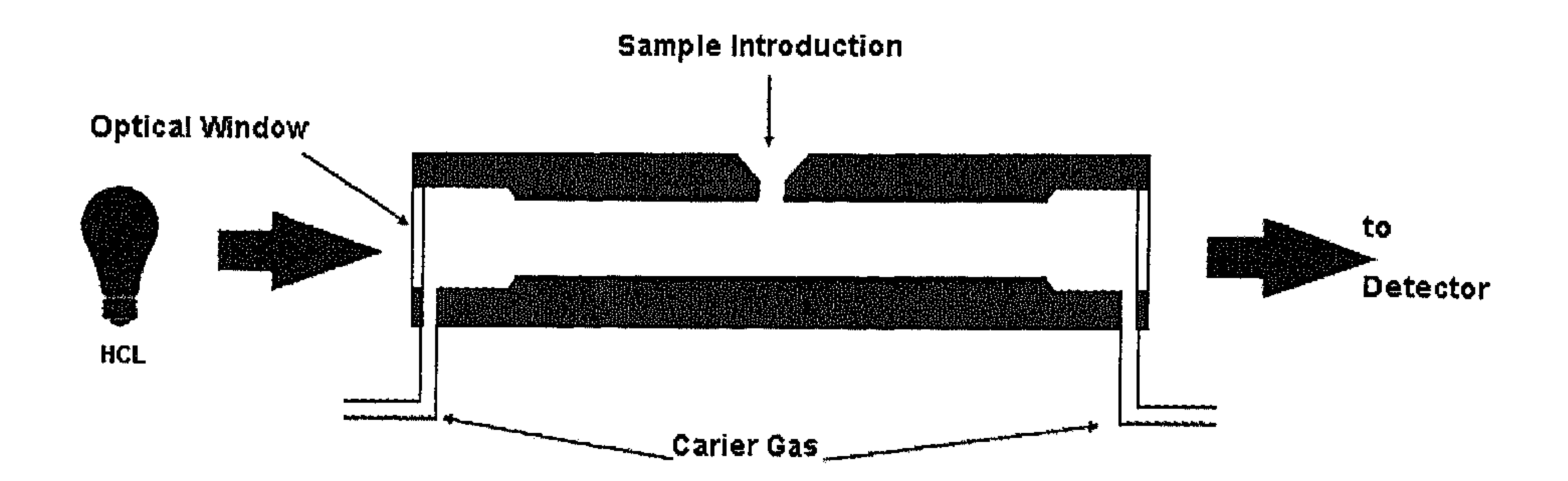
تعتبر صفة الإستنساخية أو التكرارية reproducibility هي أهم ميزة في مطياف الامتصاص اللهبي ، ويقصد بها مدي تقارب النتائج عند إعادة التحليل عدة مرات ، أما أهم عيوبه فهو أهدار جزء كبير من العينة (حوالي ٩٥%) حيث أن معظم الرذاذ المتكون عبر البخاخة عبارة عن قطيرات كبيرة الحجم لا يستطيع غاز الاحتراق حملها إلى المحرقة وتخرج عبر فتحة الصرف ، كما توجد نقطة ضعف أخري حيث أن العينة تخفف بشكل كبير بواسطة غاز الاحتراق مما يقلل من حساسية القياس.

٥,٢,١,٢ المرذاذ الحراري الكهربي Electrothermal Atomizer

تسمى أجهزة المطياف التي تستخدم المرذاذ الكهربي الحراري بمطياف الامتصاص الذري الجرافيتي Graphite Atomic Absorption Spectrophotometer (GAAS).

ماهي مكونات المرذاذ الحراري الكهربي Electrothermal Atomizer

يعرف المرذاذ الحراري الكهربي أيضا باسم الفرن الجرافيتي Graphite Furnace وهو عبارة عن أسطوانة صغيرة من الجرافيت لا يزيد طولها عن ٣ سم ولا يزيد قطرها عن ٨ مم يوجد على طرفيها نافذتين زجاجيتين تسمحان بمرور الضوء من مصباح الكاثود الاجوف HCL كما يمر خلالها غاز خامل inert gas يحمي أسطوانة الجرافيت من الاكسدة كما يقوم بحمل البقايا الغازية خارج الأسطوانة ، وعند مرور تيار كهربي في الأسطوانة تؤدي إلى تسخين مقاوم resistive heating ينتج عنه حرارة تصل إلى ٣٠٠٠ درجة مئوية ، لاحظ الشكل التالي لتركيب المرذاذ الحراري الكهربي.



شكل ٣٧: شكل تخطيطي لمكونات مكونات المرذاذ الحراري الكهربي

وعلى عكس المرذاذ اللهبي يتميز الفرن الجرافيتي بعدم إهدار العينة حيث أن كمية صغيرة جدا من العينة لا تزيد عن ٥٠ ميكرو ليتر توضع داخل الفرن مباشرة عن طريق فتحة صغيرة توجد في أعلاه.

وتتم عملية الانحلال الذري Atomizationعلي ثلاثة مراحل:

١) المرحلة الاولي، حيث تصل درجة حرارة الفرن الجرافيتي إلى ١١٠ درجة مئوية يحدث خلالها عملية تجفيف Dissolvation العينة وتصبح جسيمات صلبه.

٢) المرحلة الثانية وترتفع فيها درجة حرارة الفرن لتصل إلى ما بين ٣٥٠-١٢٠٠ درجة مئوية ، ويحدث خلالها تحويل العينة إلى رماد Ash وتسمي عملية التفحيم Charring أو Ashing حيث تتحول أي مادة عضوية بالعينة إلى غاز ثاني أوكسيد الكربون وبخار ماء كما تتبخر المواد غير العضوية المتطايرة ويقوم الغاز الخامل بحمل هذه النواتج بعيدا.

٣) المرحلة الثالثة ، وترتفع فيها درجة حرارة الفرن إلى ما يقرب من ٣٠٠٠ درجة ويحدث فيها الانحلال الذري Atomization ، حيث تتكون الذرات الماصة للطيف الخطي من مصباح الكاثود الأجوف HCL.

وتستغرق المراحل الثلاثة حوالي دقيقة أو دقيقة ونصف لاكتمالها إلا ان معظم هذا الوقت يكون في المرحلتين الأولى والثانية.

مزايا وعيوب المرذاذ الحراري الكهربي Electrothermal Atomizer

يتميز مطياف الامتصاص الذري الجرافيتي بحساسيته الشديدة مقارنة بالمطياف اللهبي نظرا لأن عمليات التجفيف والتفحيم والانحلال الذري تكون محصورة داخل أسطوانة الجرافيت مما يزيد من كفاءة الحساسية لما يقرب من ألف مرة مقارنة بالمطياف اللهبي ، إلا أنه يعيبه نقص دقة التكرارية Precision حيث أن عملية الانحلال الذري تكون مرتبطة بتفاعل العينة مع سطح الفرن الجرافيتي وهو من الصعب التحكم فيه.

٥،٢،٢ وحدة الانحلال الذري الكيميائي Chemical Atomization

تستخدم وحدة الانحلال الذري الكيميائي لأشباه الفلزات metalloids مثل الزرنيخ (As) والسيلينيوم (Se) والأنتيمون (Sb) والبيزموت (Bi) والجرمانيوم (Ge) والقصدير(Sn) والتلريوم (Te) والرصاص (Pb) حيث يتكون هيدريد متطاير Volatile Hydride عند تفاعل أشباه الفلزات مع خليط من محلول بورهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$ 0.35%) مع حمض الهيدروكلوريك (HCl 50%) ، ويحمل الغاز الخامل الهيدريد المتطاير إلى اللهب أو أنبوبة الكوارتز المسخن ، ويسمي الجهاز الذي يقوم بإنتاج هيدريد العنصر بمولد الهيدريد Hydride Generator .

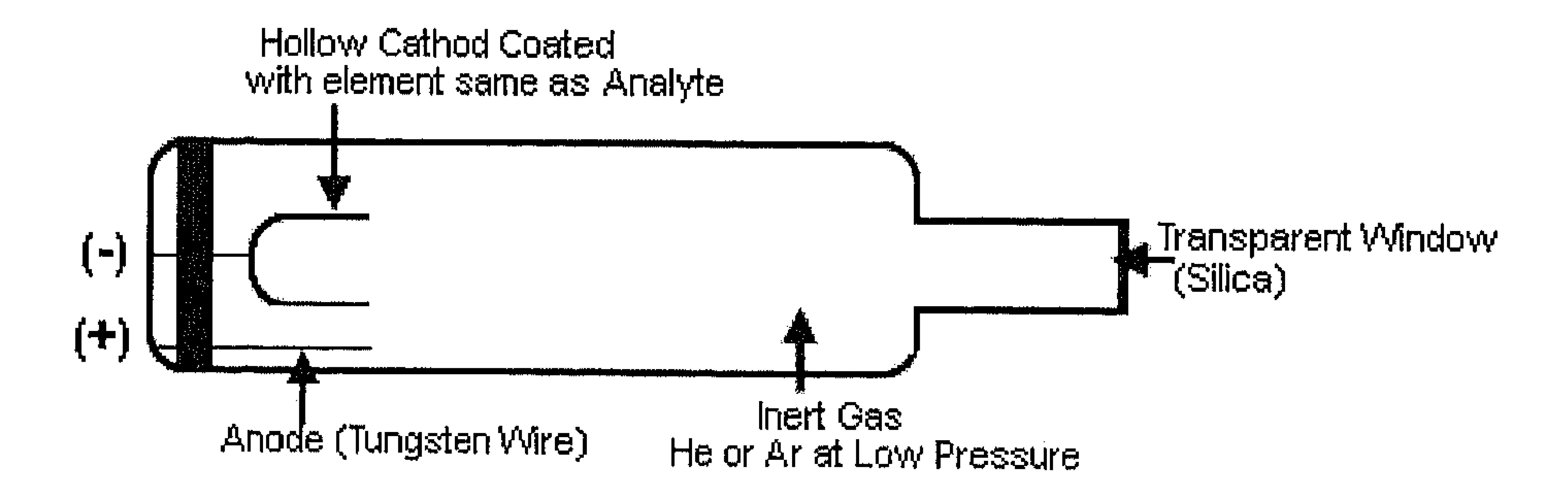
أما الزئبق HG فيتم انحلاله ذريا بطريقة البخار البارد Cold Vapor حيث يتفاعل مع كلوريد الرصاص $SnCl_2$ بحيث يقوم الأخير باختزال الزئبق مكونا بخار الزئبق الذي يتم تعينه بتمريره داخل أنبوبة داخل المسار الضوئي بدون تسخين الأنبوبة.

٥،٢،٣ مصدر الضوء Light Source

تستخدم مصادر الطيف الخطية في مطياف الامتصاص الذري حيث يصدر عنها إشعاع بطول موجى محدد.

١) *مصابيح الكاثود الأجوف*

تعتبر مصابيح الكاثود الأجوف من أهم مصادر الضوء في مطياف الامتصاص الذري ، وكما هو موضح بالشكل يتكون مصباح الكاثود الأجوف من كاثود أجوف (قطب سالب) مغطي بنفس العنصر المراد وآنود (قطب موجب) داخل زجاج يحتوي على غاز خامل مثل الأرجون أو الهيليوم او النيون ، وعند توصيل التيار الكهربي فإن الغاز الخامل يتأين إلي أيونات موجبة تصطدم بالكاثود سالب الشحنة وتؤدي إلى طرد ذرات تكون فى الحالة الذرية المثارة حيث تعود هذه الذرات إلى الحالة المستقرة مما يؤدي إلى خروج طيف خطي خاص بالعنصر المكون.



شكل ٣٨: شكل تخطيطي لمصباح الكاثود الأجوف

٢) مصابيح التفريغ اللاقطبي Electrodeless discharge lamps

علي الرغم من أن ملائمة مصابيح الكاثود الأجوف لمعظم التحاليل الكيميائية إلا أن بعض التحاليل تستوجب درجة أعلى من الدقة مما يستلزم استخدام مصدر ضوئي ذو شدة عالية (يلاحظ أن شدة المصدر الضوئي شرط غير مهم في حالة الامتصاص الذري) وخاصة مع بعض الفلزات المتطايرة مثل السيلينيوم والزرنيخ والتي تعطي إشارة ضعيفة عند استخدام مصابيح الكاثود الأجوف ، إلا أن مصابيح التفريغ اللاقطبي يعيبها عدم وصولها إلى درجة الثباتية المطلوبة مثل مصابيح الكاثود الأجوف.

٥،٢،٤ محددات الطول الموجي Wavelength Selectors والكواشف Detectors

بعد مرور الطيف الخطي عبر اللهب أو عبر الفرن الجرافيتي يقوم الموحد اللوني بفصل الأطوال الموجية ثم يتم تقديرها بواسطة الكاشف الذي غالبا ما يكون من نوع المضاعفات الضوئية Photomultiplier tubes التي تحتوي على عدد من الأقطاب Dynodes مصفوفة بشكل دائري أو شكل خطي مما يؤدي إلى مضاعفة عدد الإلكترونات المتحررة نتيجة سقوط الفوتونات عليها.

٦ المهارات الفنية المتعلقة بالقياسات الكمية والكيفية لمطياف الامتصاص الذري

يشتمل مطياف الامتصاص الذري على العديد من المهارات الفنية المتعلقة بالقياسات الكمية والكيفية التي يجب علي الكيميائي ادراكها جيدا لزيادة كفاءة ودقة القياس.

٦,١ اختيار الطيف الخطي الملائم

يعتمد اختيار الطول الموجي الخطي الملائم لعملية القياس على حساسيته Sensitivity، وتقدر حساسية الطيف الخطي الذري بتركيزه المميز Characteristic Concentration ، ويعرف التركيز المميز لخط الامتصاص بذلك التركيز الذي يعطي امتصاصا قدره ٠,٠٠٤٣٦ ، ويمكن تقدير التركيز المميز لفلز ما باستخدام القانون التالي.

$$\text{Caracteristic Concentration} = \frac{\text{Concentration of Standard x 0.00436}}{\text{Measured Absorbance}}$$

وعندما يكون للفلز الواحد أكثر من طيف امتصاص (معظم الفلزات لها أكثر من طيف امتصاص خطي) يكون الاختيار لذلك الخط الذي يعطي اقل تركيز مميز.

مثال : لعنصر النحاس له عدّة خطوط امتصاص طيفي أطوالها الموجية ٣٢٤,٨ و ٣٢٧,٤ و ٢١٧,٩ و ٢٢٢,٦ و٢٤٩,٢ و ٢٤٤,٢ نانوميتر لهم تركيز مميز ٠,٠٤ و ٠,١ و ٠,٦ و٢,٠ و ١٠ و ٤٠ جزء في المليون ppm على التوالي ، وبالتالي فإن الطيف الخطي ذو الطول الموجي ٣٢٤,٨ نانوميتر الذي يعطي تركيز مميز ٠,٠٤ هو الأكثر تفضيلا ، إلا أننا يمكننا استخدام الخطوط الموجية ذات التركيزات المميزة الأعلى إذا كان تركيز الفلز في المحلول المراد قياسه عاليا أو في حالة وجود فلزات أخري قد تتداخل خطوطها الطيفية مع خطوط الفلز المراد قياسه ، ويجدر بالذكر هنا أن الخطين الطيفين يعتبران متداخلان إذا كان الفرق بينهما لا يزيد عن ٠,٠١ نانوميتر.

ويلاحظ أنه قد يتواجد ضوء شاردا Stray Light نتيجة وجود بعض الشوائب في الغاز الخامل او في الكاثود مما ينتج عنه أطيافا خطيه أخري غير تلك الخاصة بالفلز المطلوب قياسه.

٦,٢ تقليل التداخلات Minimizing Interference

تنقسم التداخلات المؤثرة على جودة الإشارة في مطياف الامتصاص الذري إلي تداخلات طيفية وتداخلات كيميائية ، وسوف نشرح هنا كفية تقليل تأثير هذه التداخلات

٦,٢,١ التداخلات الطيفية Spectral Interference

تحدث التداخلات الطيفية Spectral Interference إما من تداخل طيف عنصر آخر له خط امتصاص قريب جدا من الخط الطيفي للعنصر المراد قياسه ،إلا أن هذه المشكلة نادرة الحدوث ويتم التغلب عليها عن طريق اختيار خط طيفي أخر ربما يكون اقل حساسية الا أنه بعيد عن الطيف الخطي المتداخل.

أما النوع الثاني من التداخلات الطيفية الشائعة فينتج نتيجة تكون مركبات خاصة مع المرذاذ اللهبي Flame Atomizer حيث تتميز هذه المركبات بأن لها نطاق امتصاص عريض broad absorption band كما قد تقوم أيضا بتشتيت الطيف scattering of source radiation مما يؤثر بشكل كبير على جودة القياس ، ويمكن تقليل تأثير التداخل الطيفي الناتج عن تشتيت الطيف عن طريق تحليل الفارغ analyzing a blank ، اما تلك التداخلات الناتجة عن تفاعل قالب العينة[1] Sample Matrix مع المرذاذ اللهبي فينتج عنها أكاسيد وهيدروكسيدات فلزية تكون لها نطاقات امتصاصية وتشتتية كبيرة وتمثل مشكلة عندما تكون نطاق التشتت في نطاق الأشعة فوق البنفسجية تحديدا.

[1] يقصد بقالب العينة أي الوسط الموجود فيه العينة ، فقد يكون الوسط مثلا مياه أو مواد نفطية او سوائل بيولوجية كاللعاب أو الدم مثلا.

وتوجد عدة طرق للتغلب على مشكلة قالب العينة:

١) **عندما يكون قالب العينة معلوم التركيب**

هنا تحضر قوالب للمحاليل المعايرة Standards مماثلة لقالب العينة وبالتالي يتم التغلب على المشكلة ، اما إذا كان هناك تأثير لعنصر معين في قالب العينة فيمكن أضافة ذلك العنصر بوفرة للعينات والمحاليل المعايرة على السواء لإلغاء تأثيره ، أيضا يمكن التحكم في درجة اللهب للمرذاذ بحيث يمنع تكون أكاسيد وهيدروكسيدات المعادن.

٢) **عندما يكون قالب العينة غير معلوم التركيب أو عندما يستحيل ضبط حرارة اللهب لاستبعاد التداخلات**

هنا لا بد من استخدام مصدر ضوئي مستمر (مصباح الهيدروجين او الديوتيريوم) ، وتعتمد على فكرة أن الطيف الخطي للفلز المراد قياسه يكون شبه معدوم بالنسبة للمصدر المستمر وبالتالي فإن أي امتصاص لطيف المصدر المستمر يكون بسبب عناصر قالب العينة ، أما الامتصاص من مصباح الكاثود الأجوف فيكون بسبب كل من الفلز وعناصر القالب وبالتالي عند طرح القيمتين من بعضهما البعض يمكنا تصحيح الخلفية ، ورغم فاعليه هذه الطريقة إلا أنها تستلزم أن يكون امتصاص الخلفية ثابت لجميع الأطياف المارة من موحدات اللون وهذا فعليا لا يحدث.

كما توجد طريقة أخري تسمي تصحيح الخلفية بإستخدام تأثير "زي مان" Zeeman effect background correction و أيضا طريقة "هيفتجا" لتصحيح الخلفية Hieftje background correction.

٦,٢,٢ التداخلات الكيميائية Chemical Interference

تحدث التداخلات الكيميائية في مرحلة الانقسام الذري Atomization وتكون نتيجة أحد سببين.

١) **السبب الأول: تكون المركبات الغير متطايرة Nonvolatile Compounds**

فعلى سبيل المثال إذا كان قالب العينة يحتوي علي أنيونات الفوسفات أو الألمونيوم في عينة يردا قياس الكالسيوم فيها ، فإنه تتكون في مرحلة الانقسام الذري مركبات فوسفات الكالسيوم وأكاسيد الألمونيوم والكالسيوم Al–Ca–O oxide المقاومة للحرارة.

ويمكن التغلب على مشكلة تكون المركبات الغير متطايرة إما بزيادة درجة حرارة اللهب عن طريق تغير نسبة غاز الوقود إلى الغاز المؤكسد ، او باستخدام ما يسمي بالمواد المُسَرِّحَة Releasing Agent أو المواد الحامِيَة Protecting Agent .

ما هي المواد المُسَرِّحَة Releasing Agent ؟

هي تلك المواد التي تتفاعل مع المادة المتداخلة بطريقة أسرع من تفاعل المادة المتداخلة مع الحليلة Analyte .

مثال: إضافة محاليل اللانثانوم La^{3+} والسترونشيوم Sr^{2+} إلى العينة المحتوية على الكالسيوم تقلل التأثير التداخلي للفوسفات والألومنيوم بشكل كبير.

ما هي المواد الحامِيَة Protecting Agent؟

هي تلك المواد التي تتفاعل مع الحليلة وتمنع تحولها إلى شكل يصعب تحليله ، وقد لوحظ ان إضافة محلول تركيزه ١% من ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الخليك Ethylene diamine tetra acetic acid المعروف باسم (إدتا EDTA) إلى

العينة المراد قياس الكالسيوم فيها يؤدي إلى تفاعل الإدتا مع الكالسيوم مكونا مركب متطاير ثابت ويقلل من تأثير تداخل الفوسفات.

٢) **السبب الثاني: تحول الحلائل الى ايونات متطايرة Ionization interferences**

حيث تؤدي حرارة المرذاذ الي تكوين الايونات ، خاصة في تلك العناصر التي يسهل تأينها كعناصر المجموعة الاولى من الجدول الدوري طبقا للمعادلة التالية $M \Leftrightarrow M^{+} + e^{-}$، حيث ان M هو الحليلة في الحالة الذرية بينما M^{+} هو الحالة الأيونية للحليلة و e^{-} هو الإلكترون الناتج من عملية التحويل وبما أن طيف الامتصاص الذري لكل من ذرة العنصر وأيون مختلفان مما يؤثر على جودة النتيجة ، ويمكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام كابِت (كاتم) التأين.

كابتات (كاتمات) التأين Ionization Suppressor

هي تلك العناصر التي تكون تأينها أسرع من تأين الحليلة Analyte مما يولد عدد كبير من الإلكترونات داخل الوسط حيث يؤدي هذا الوسط الغني بالإلكترونات إلي دفع المعادلة إلى الاتجاه العكسي باتجاه تكون الذرات ، مثال كلوريد السيزيوم الذي يضاف عند تحليل الصوديوم حيث يمنع تحول الصوديوم إلى أيونات.

الخلاصة

- يستخدم مطياف الامتصاص الذري للتقدير الكمي والكيفي لعدد كبير من فلزات الجدول الدوري في العينات المائية والبيولوجية والغذائية بالإضافة إلى العينات البيئية ومخلفات العناصر وملوثات الهواء وغيرها.
- يمثل المرذاذ الذري الوحدة الأهم في مطياف الامتصاص الذري حيث يقوم بتحويل العينة الى ذرات في الحالة الغازية تقوم بامتصاص الطيف الناتج من مصدر ضوئي خطي.

- تعتبر مصابيح الكاثود الأجوف من أهم مصادر الضوء في مطياف الامتصاص الذري.
- عندما يكون للفلز الواحد أكثر من طيف امتصاص (معظم الفلزات لها أكثر من طيف امتصاص خطي) يكون الاختيار لذلك الخط الذي يعطي اقل تركيز مميز ، إلا أنه يمكن استخدام الخطوط الموجية ذات التركيزات المميزة الأعلى إذا كان تركيز الفلز في المحلول المراد قياسه عاليا أو في حالة وجود فلزات أخري قد تتداخل خطوطها الطيفية مع خطوط الفلز المراد قياسه.
- تنقسم التداخلات المؤثرة على جودة الإشارة في مطياف الامتصاص الذري إلي تداخلات طيفية وتداخلات كيميائية ، وتحدث التداخلات الطيفية إما من تداخل طيف عنصر آخر له خط امتصاص قريب جدا من الخط الطيفي للعنصر المراد قياسه أو نتيجة تكون مركبات خاصة مع المرذاذ اللهبي تتميز بعرض نطاق الامتصاص لها.
- أما التداخلات الكيميائية فتحدث في مرحلة الانقسام الذري نتيجة تكون المركبات الغير متطايرة أو نتيجة تحول الحلائل الى ايونات متطايرة .

الباب الرابع

الأجهزة المعتمدة على الانبعاث الطيفي

الفصل الأول

مبادئ ومفاهـــــيم

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- مفهوم الانبعاث الطيفي
- كيفية حدوث الانبعاثات الطيفية.
- أنواع الانبعاثات الطيفية.
- المقصود بالوميض الضوئي.
- الفرق بين الفسفورية والفلورية.
- مفهوم الانبعاثات الذرية.
- الفرق بين سلسلة لاي مان وسلسلة بالمر.

٢ ما المقصود بالانبعاث الطيفي ؟

تحدث عملية الإنبعاث الطيفي نتيجة وجود الحليلة Analyte في حالة إثارة أي ذات طاقة عالية E_2 وحيث أنها في هذا الوضع تكون غير مستقرة مما يتطلب عودتها إلى وضع تكون

طاقته اقل E_1 ، وفى أثناء عملية الرجوع (الاسترخاء) فإن الحليلة تفقد طاقة تساوي تماما الفرق بين الوضعين أي أن

$$\Delta E= E_2-E_1$$

٣ كيف تحدث الانبعاثات الطيفية ؟

كما ذكرنا منذ قليل أنه يحدث الانبعاث الطيفي كي تسترخي الحليلة (سواء الذرة أو الجزيء) وتعود إلى الوضع الأقل طاقة والأكثر استقرارا ، وتوجد ثلاثة طرق لاسترخاء الحليلة :

- **الطريقة الأولى** عن طريق التصادمات Collisions بين الجسيمات المثارة وتلك غير المثارة وتعرف هذه العملية بالتثبيط الاهتزازي Vibrational deactivation أو الاسترخاء اللاشعاعي non-radiative relaxation، وفى هذه الحالة تنطلق الطاقة على هيئة حرارة.
- **الطريقة الثانية** عن طريق انطلاق الأطياف الضوئية Photons.
- **الطريقة الثالثة** عن طريق التفاعلات الضوء-كيميائية Photochemical reactions والتي قد تحتوي على انحلال المادة إلى مواد أخري أو تفاعلها مع مادة أخري.

ونهتم في الدراسات التحليلية بالنوع الثاني والمرتبط بانبعاث الأطياف الضوئية Photons ، وتختلف تسمية الانبعاث طبقا لنوع الإثارة نفسها ؛ فإذا كانت الإثارة حرارية سُمِّيت عملية الاسترخاء بالانبعاث emission أما إذا كانت الإثارة نتيجة امتصاص طيف ضوئي سميت عملية الإسترخاء بالوميض الضوئي photoluminescence أما إذا كانت

الإثارة نتيجة عمليات بيولوجية او كيميائية سميث عملية الاسترخاء بالوميض الكيميائي أو البيولوجي chemiluminescence – bioluminescence .

٤ ماهي أنواع الانبعاثات الطيفية ؟

يمكن تصنيف الانبعاثات الطيفية إلى **وميض جزيئي** نتيجة انبعاث الأطياف الضوئية بعد عملية الامتصاص للأطياف الضوئية في الجزيئات **وانبعاثات ذرية** خطية نتيجة امتصاص الذرات وهي في الحالة الغازية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر ضوئي.

٤،١ الوميض الضوئي

يقصد بالوميض الضوئي انبعاث الأطياف الضوئية بعد عملية الامتصاص للأطياف الضوئية.

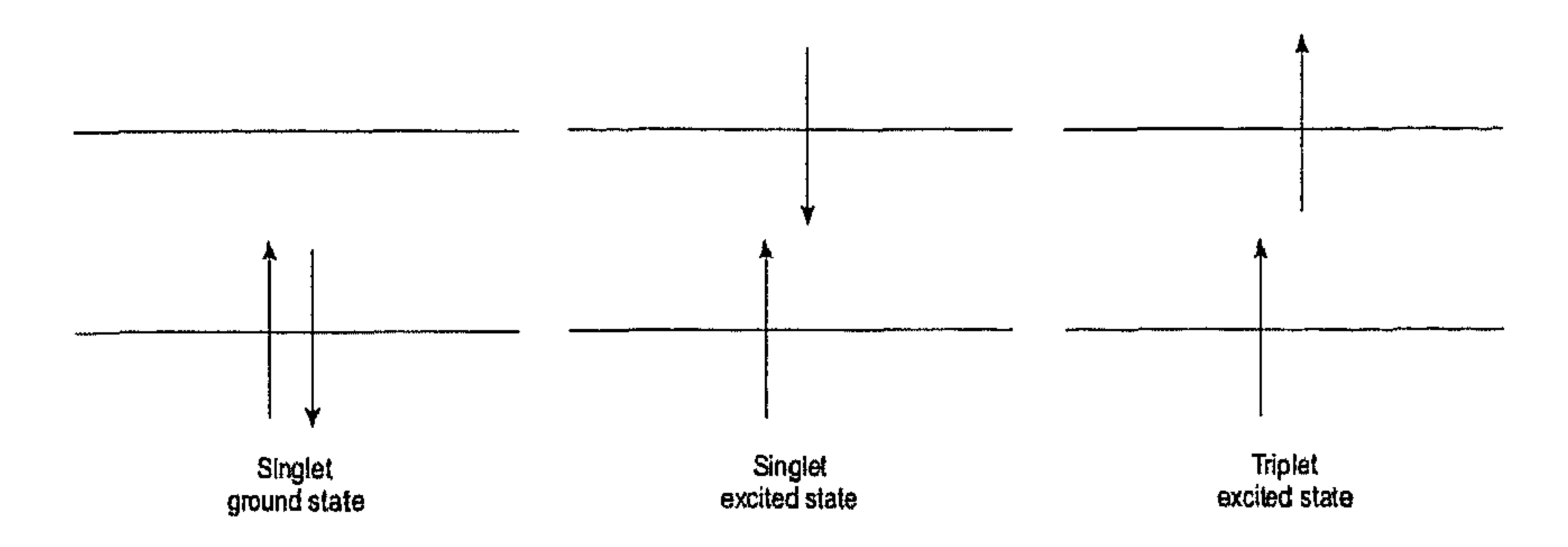
٤،١،١ كيف تحدث عملية الوميض الضوئي؟

عندما يمتص مركب ما موجات فوق بنفسجية فإنه ينتج عن هذه العملية إثارة الإلكترونات إلى مستويات الطاقة العليا مع الحفاظ على شكل دوران الإلكترون electron's spin ، وقد يتغير شكل دوران الإلكترون ، وبالتالي فإن الإلكترونات يمكنها التواجد في ثلاثة مستويات هي الحالة الأرضية المفردة ، والحالة المثارة المفردة ، والحالة المثارة الثلاثية:

- الحالة الأرضية المفردة Singlet Ground State: حيث يشغل زوج الإلكترونات المستوي الأرضي بدوران متضاد.
- الحالة المثارة المفردة Singlet excited state: حيث يشغل أحد زوجي الإلكترونات المستوي الأعلى بدوران متضاد (أي أن دوران الإلكترونات مزدوج).

- الحالة المثارة الثلاثية Triplet excited state: حيث يشغل أحد زوجي الإلكترونات المستوي الأعلى بدوران متماثل (أي أن دوران الإلكترونات غير مزدوج).

ويوضح الشكل التالي الحالات الثلاث التي تتواجد عليها الالكترونات.



شكل ٣٩: شكل يوضح الحالات الثلاث التي تتواجد عليها الالكترونات

فإذا حدثت عملية الاسترخاء Relaxation بنفس شكل الدوران Same Spin سميت عملية الانبعاث بالفلّورية (الوميض الفلّوري) Fluorescence ويختفي الانبعاث الفلوري بمجرد إزالة مصدر الإثارة حيث ان فترة بقاء الالكترونات في المستوي المثار لا تزيد عن ١٠^-٥ ثانية، أما إذا حدثت عملية الاسترخاء بدوران متضاد Opposite Spin سميت عملية الانبعاث بالوميض الفسفوري Phosphorescence وتستمر عملية الانبعاث حتي بعد إزالة مصدر الإثارة حيث ان فترة بقاء الالكترونات في المستوي المثار قد يصل إلى ١٠^٤ ثانية.

٢،١،٤ ماهي الطرق المتنوعة لاسترخاء الجزيئات المثارة؟

عندما يمتص جزئ ما طيف ضوئي (فوتون) بطاقة مناسبه فإن هذا الجزيء يثار إلى أي من المستويات الاهتزازية ذات الطاقة الأعلى في المستوى الإلكتروني الأول S_1 أو الثاني

S_2 وهي من المستويات الفردية singlet states ، وتحدث عملية استرخاء الجزيء للحالة الأرضية إما بطريقة لا إشعاعية وتسمي التثبيط اللاإشعاعي radiationless deactivation أو عن طريق انبعاث أطياف ضوئية photons.

أولا: أشكال التثبيط اللاإشعاعي Radiationless Deactivation

يأخذ التثبيط اللاإشعاعي ثلاثة أشكال ؛ **الشكل الأول** ويطلق عليه **الاسترخاء الاهتزازي** Vibrational relaxation حيث ينتقل الجزيء من المستويات الاهتزازية الأعلى إلى المستويات الاهتزازية الأقل داخل نفس المستوي الإلكتروني ، **الشكل الثاني** ويطلق عليه **التحول الداخلي** Internal Conversion حيث ينتقل الجزيء من مستوى اهتزازي أرضي لمستوي إلكتروني مثار إلى أحد المستويات الاهتزازية ذات الطاقة العالية للمستوي الأرضي بنفس حالة الدوران ، **الشكل الثالث** ويطلق **عليه العبور البَيْنِي** Intersystem crossing حيث يعبر الجزيء من مستوى اهتزازي أرضي لمستوي إلكتروني مثار إلى أحد المستويات الاهتزازية ذات الطاقة العالية لمستوي الكتروني أقل في الطاقة بحالة الدوران المضادة opposite spin .

ويلاحظ أنه أذا اندمجت عمليتا الاسترخاء الاهتزازي والتحول الداخلي مع بعضهما البعض فإن الجزيء المثار يستطيع العودة إلى الحالة الأرضية بدون أي إشعاع ، (أنظر شكل ٤٠).

ثانيا: أشكال الوميض الجزيئي

يحدث الوميض الجزيئي عندما تسترخي الجزيئات عن طريق انبعاث الأطياف الضوئية او الفوتونات ، و ينقسم الوميض الجزيئي إلى فلّوري وفسفوري، وسوف نتطرق لهم بشيء من التفصيل فيما يلي.

١،٢،١،٤ ما المقصود بالفلّورية Fluorescence ؟

تحدث ظاهرة الفلورية عندما يهبط الجزيء المثار من المستوي الاهتزازي الأقل في المستوي الالكتروني المثار lowest vibrational energy level of an excited electronic state إلى المستوي الالكتروني الأقل عن طريق انبعاث أطياف ضوئية ، ويمكن التعبير عن الكفاءة الفلورية كمّيا باستخدام **العائد الكمّي الفلّوري** fluorescent quantum yield, Φf ويمثل الجزيئات المثارة التي تعود الى الحالة الأرضية بالانبعاث الفلّوري ، وتبلغ قيمة العائد الكمي الفلوري واحد صحيح (١) إذا كانت كل الجزئيات المثارة عادت إلى الحالة الأرضية بالانبعاث الفلوري ، كما يبلغ القيمة صفر (٠) إذا لم يحدث أي انبعاث طيفي من الأساس ، وتعتمد شدة الطيف الفلوري على عاملين هما : **كمية الإشعاع الممتص** من مصدر الإثارة و **العائد الكمي الفلوري**.

ماهي المركبات التي تظهر بها الفلورية ؟

تظهر الفلورية في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية ($\pi \rightarrow \pi^*$) ، كما تظهر أيضا الفلورية بشكل ضعيف في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية ($n \rightarrow \pi^*$) ، لذا تظهر الفلورية في المركبات العضوية العطرية (الأروماتية) Aromatic Compounds ذات الحلقات الغير مشبعة unsaturated أو متغايرة الحلقات[١] heterocyclic ، ويلاحظ أنه يوجد تأثير لبعض المجموعات على الناتج الكمي الفلوري Φf حيث أن وجود المجموعات الساحبة للإلكترونات electron-withdrawing group مثل NO_2- تقوم بإضعاف الناتج الكمي الفلوري في حين أن المجموعات المانحة للإلكترونات electron-donating group مثل (OH-) تزيد الناتج الكمي الفلوري.

---

[١] المركبات العضوية متغايرة الحلقات (أو ذات الحلقات غير المتجانسة) heterocyclic هي مركبات عضوية عطرية aromatic حلقية تحتوي على ذرات أخرى غير الكربون، مثل الكبريت أو الأكسجين أو النيتروجين.

كما يتأثر الناتج الكمي الفلوري بعوامل الوسط المحيط كالحرارة واللزوجة ودرجة حموضة أو قلوية الوسط ، وحيث أن زيادة الحرارة تقلل من الناتج الكمي الفلوري حيث أن زيادة الحرارة تزيد من معدل تصادم جزيئات المركب وجزيئات المحلول مما يساعد على حدوث ظاهرة **التحول الخارجي**[٢] external conversion ، كما نقص اللزوجة له نفس تأثير زيادة الحرارة من حيث التأثير على تقليل الناتج الكمي الفلوري .

٢،٢،١،٤ ما المقصود بالفسفورية Phosphorescence ؟

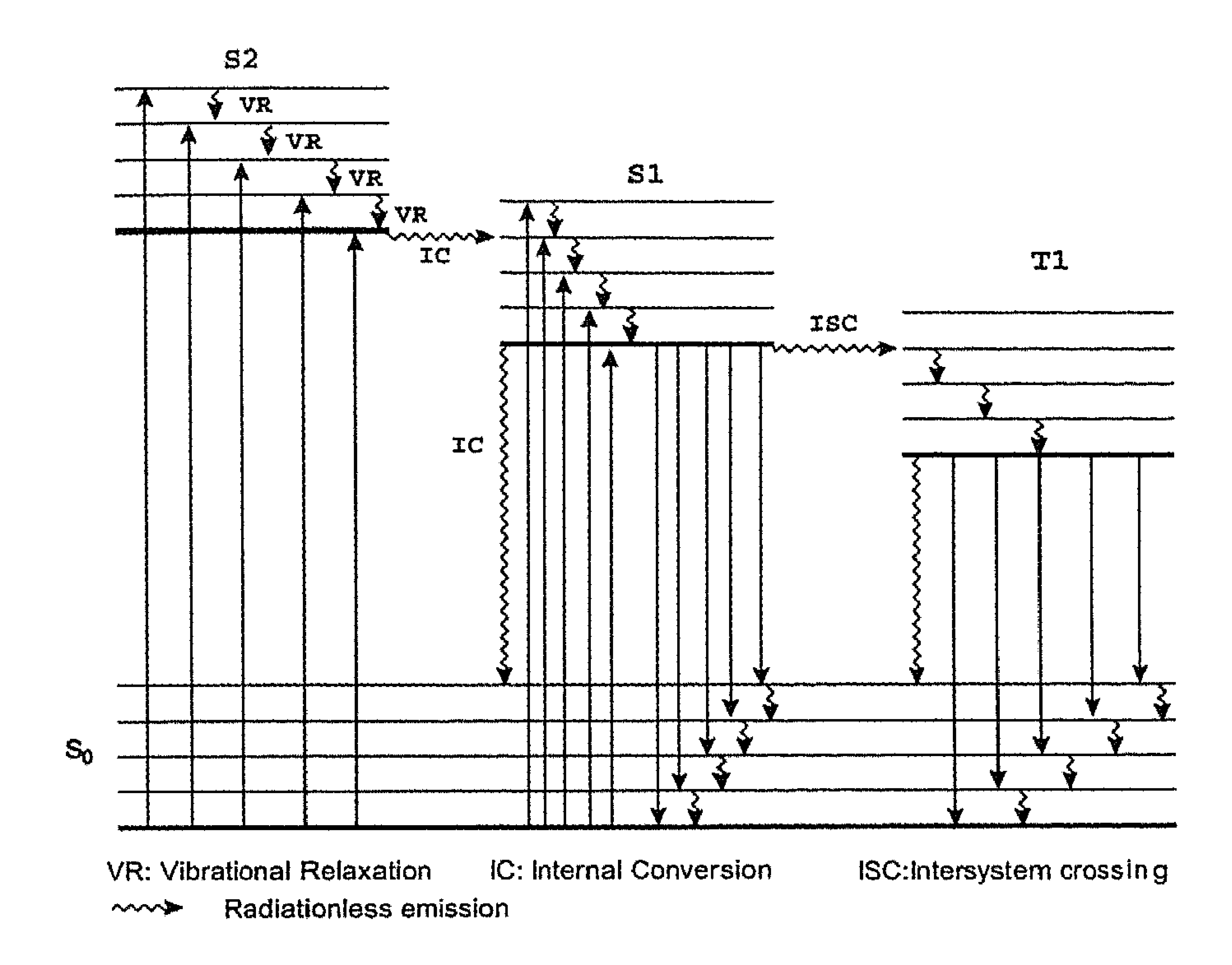
تحدث ظاهرة الفسفورية عندما يهبط الجزيء المثار من المستوي الاهتزازي الأقل للمستوي الالكتروني الثلاثي المثار lowest vibrational energy level of an excited triplicate electronic state إلى المستوي الالكتروني الارضي عن طريق العبور البيني intersystem crossing أو التحول الخارجي external conversion حيث يصحبه انبعاث الأطياف الضوئية ، ويستخدم **العائد الكمي الفسفوري** phosphorescence quantum yield, Φp للتعبير عن الكفاءة الفسفورية ، ويلاحظ أنه يمكن زيادة العائد الكمي الفسفوري عن طريق تقليل عملية التحول الخارجي external conversion وذلك عن طريق تقليل درجات الحرارة واستخدام مذيبات ذات لزوجة عالية.

<u>ماهي المركبات التي تظهر بها الفسفورية ؟</u>

على عكس الفلّورية تظهر الفسفورية في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية ($n \rightarrow \pi^*$) حيث أن لها احتماليه أعلى للعبور البيني ، كما تظهر أيضا

[٢] التحول الخارجي external conversion هي عملية استرخاء لا إشعاعي تشبه إلى حد كبير التحول الداخلي إلى أنه يحدث بين جزيئات المركب وجزيئات المحلول.

الفسفورية بشكل ضعيف في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية (π π^* ←) ، لذا تظهر الفسفورية بشكل واضح في المركبات العضوية متغايرة الحلقات.

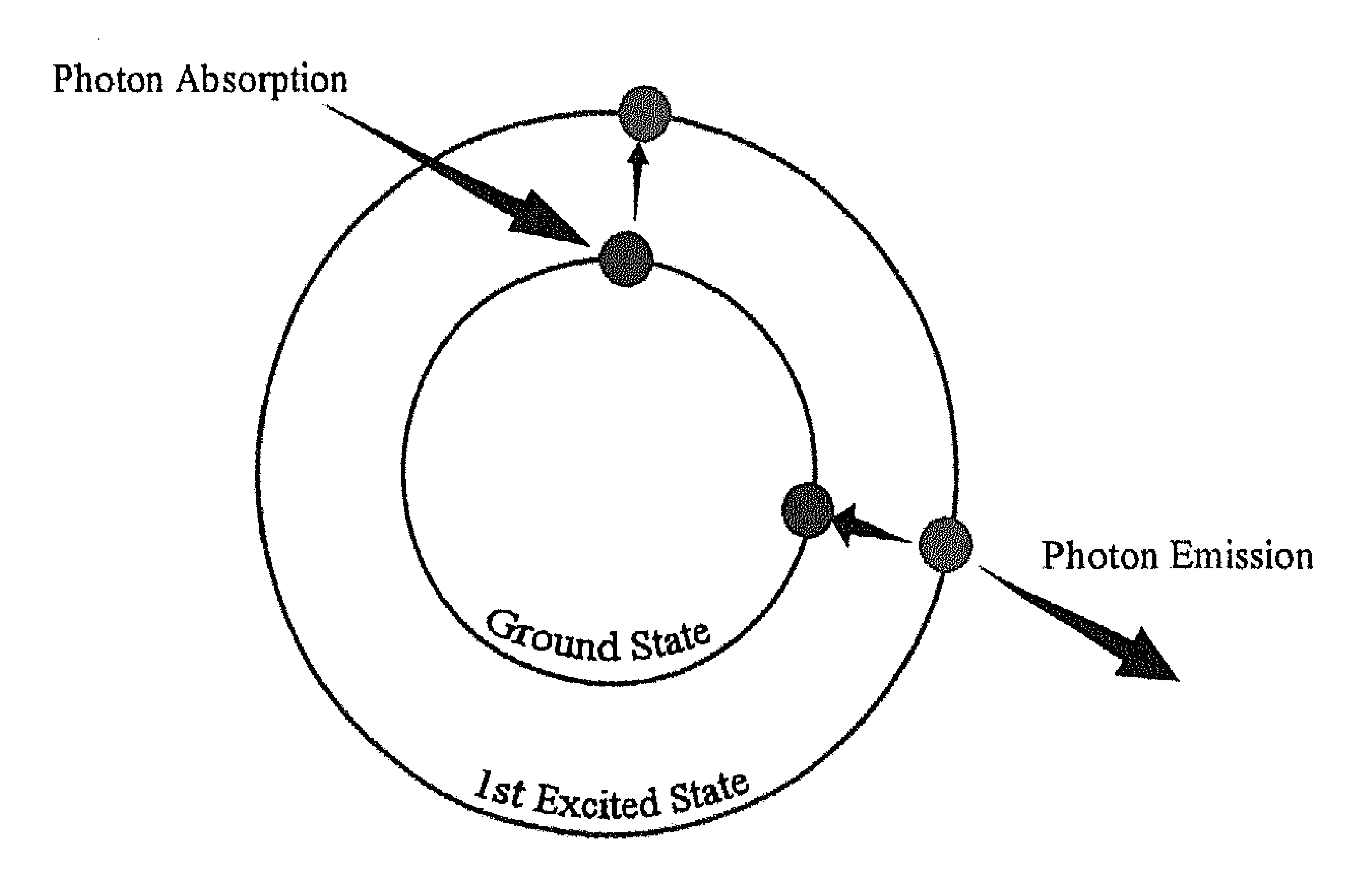


شكل ٤٠: شكل يوضح الطرق المتنوعة لاسترخاء الجزيئات المثار

٤،٢ الانبعاث الذري ؟

يحدث انبعاث الأشعة المرئية والفوق بنفسجية من الذرات Atoms والأيونات الذرية Monoatomic ions (تحديدا الفلزات metals) نتيجة استرخائها من المستويات العليا ذات الطاقة الأعلى إلى المستويات الدنيا ذات الطاقة الأقل ، وتتميز تلك الأطياف الذرية بضيق نطاق الأطوال الموجية لذا يطلق عليها الخطوط الطيفية Spectral lines ، ويرجع سبب ضيق نطاق الأطوال الموجية وظهور (الخطوط الذرية) لان عملية الامتصاص الذري والتي

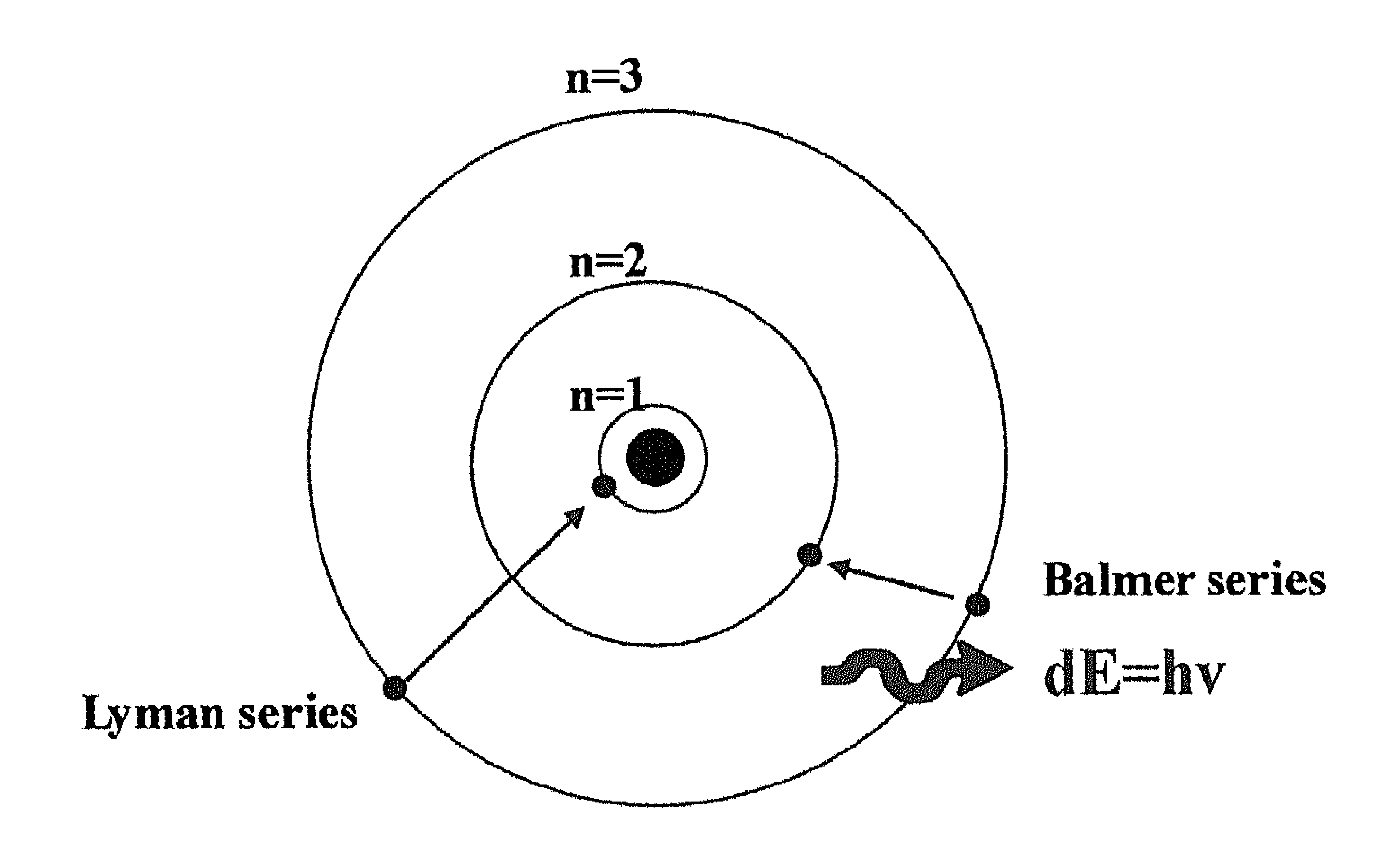
يتبعها انتقالات الكترونية إلى مستويات الطاقة الأعلى تخلو من الانتقالات الاهتزازية نظرا لعدم وجود روابط تساهمية كالتي تميز الجزيئيات.



شكل ١ ٤: الفرق بين طيف الإمتصاص وطيف الإنبعاث

وتستخدم الأطياف الانبعاثية في التقدير الكمي والكيفي للفلزات حيث أن لكل عنصر مجموعة فريدة من الاطياف الانبعاثية داخل نطاقي الطيف المرئي والطيف الفوق بنفسجي ، فإذا كانت تلك الانبعاثات الطيفية داخل النطاق الفوق البنفسجي سميت خطوط **لاي مان** Lyman series وتصنف إلى ألفا وبيتا وجاما وتنشأ عندما يقفز الإلكترون من مستوى طاقة أكبر من أو يساوي٢ن إلى مستوى الطاقة ١ن حيث أن (ن) هو عدد الكم الرئيسي الذي يميز مستوى طاقة الإلكترون في الذرة ، فإذا كان الانتقال من المستوى ٢ ن إلى مستوى الطاقة ١ن سمي ألفا لاي مان ، وإذا كان الانتقال من المستوى ٣ ن إلى مستوى الطاقة ١ن سمي بيتا لاي مان، أما إذا كان الانتقال من المستوى ٤ ن إلى مستوى الطاقة ١ن سمي جاما لاي مان ، وهكذا.

أما إذا كانت تلك الانبعاثات الطيفية داخل النطاق المرئي سميت بخطوط **بالمر** Balmer series وتنشأ عندما يقفز الإلكترون من مستوى طاقة أكبر من أو يساوي٣ن إلى مستوى الطاقة ٢ن ، فإذا كان الانتقال من المستوى ٣ن إلى مستوى الطاقة ٢ن سمي ألفا بالمر ، وإذا كان الانتقال من المستوى ٤ن إلى مستوى الطاقة ٢ن سمي بيتا بالمر ، أما إذا كان الانتقال من المستوى ٥ن إلى مستوى الطاقة ٣ن سمي جاما بالمر ، وهكذا.



شكل ٢ ٤ : شكل يوضح الفرق بين خوط لاي مان وخطوط بالمر

الخلاصة

- يحدث الانبعاث الطيفي كي تسترخي الذرة أو الجزيء وتعود إلى الوضع الأقل طاقة والأكثر استقرارا من خلال التصادمات بين الجسيمات المثارة وتلك غير المثارة أو طريق انطلاق الأطياف الضوئية أو التفاعلات الضوء-كيميائية.
- تصنف الانبعاثات الطيفية إلى وميض جزيئي نتيجة انبعاث الأطياف الضوئية بعد عملية الامتصاص للأطياف الضوئية في الجزيئات وانبعاثات ذرية خطية نتيجة امتصاص الذرات وهي في الحالة الغازية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر ضوئي.
- تحدث عملية استرخاء الجزيء للحالة الأرضية إما بطريقة لا إشعاعية وتسمي التثبيط اللاشعاعي أو عن طريق انبعاث أطياف ضوئية.
- للتثبيط اللاشعاعي ثلاثة أشكال ؛ الشكل الأول ويطلق عليه الاسترخاء الاهتزازي ، ويطلق على الشكل الثاني التحول الداخلي ، أما الشكل الثالث فيطلق عليه العبور البَيْني.
- يحدث الوميض الجزيئي عندما تسترخي الجزيئات عن طريق انبعاث الأطياف الضوئية او الفوتونات ، و ينقسم الوميض الجزيئي إلى فلّوري وفسفوري.
- عندما تحدث عملية الاسترخاء بنفس شكل الدوران تسمى عملية الانبعاث بالفلُّورية (الوميض الفلّوري) ويختفي الانبعاث الفلوري بمجرد إزالة مصدر الإثارة ، أما إذا حدثت عملية الاسترخاء بدوران متضاد سميت عملية الانبعاث بالوميض الفسفوري وتستمر عملية الانبعاث حتي بعد إزالة مصدر الإثارة.
- تظهر الفلورية في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية ($\pi \rightarrow \pi^*$) ، كما تظهر أيضا الفلورية بشكل ضعيف في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية ($n \rightarrow \pi^*$).
- تظهر الفسفورية في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية ($n \rightarrow \pi^*$) حيث أن لها احتماليه أعلى للعبور البيني ، كما تظهر أيضا الفسفورية

بشكل ضعيف في تلك المركبات التي يحدث بها الانتقالات الإلكترونية الجزيئية ($\pi \rightarrow \pi^*$) .

- يحدث انبعاث الأشعة المرئية والفوق بنفسجية من الذرات والأيونات الذرية نتيجة استرخائها من المستويات العليا ذات الطاقة الأعلى إلى المستويات الدنيا ذات الطاقة الأقل ، وتتميز تلك الأطياف الذرية بضيق نطاق الأطوال الموجية ذا يطلق عليها الخطوط الطيفية.

الباب الرابع

الأجهزة المعتمدة على الانبعاث الطيفي

الفصل الثاني

أجهزة الوميض الجزيئي

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- تطبيقات وقصور مطياف الوميض الفلوري والفسفوري الجزيئي
- مكونات مطياف الوميض الفلوري.
- مكونات مطياف الوميض الفسفوري.
- كيفية حدوث الانبعاثات الطيفية.
- المهارات الخاصة بالقياس باستخدام أجهزة الوميض الفسفوري
- أطياف الوميض الضوئي.

٢ ماهي تطبيقات وقصور مطياف الوميض الفلورية والفسفورية الجزيئي ؟

يستخدم مطياف الوميض الفلوري والفسفوري الجزيئي للتحليل الكمي للمركبات العضوية الحلقية وغير المشبعة والتي تتواجد بكميات قليلة أو نادرة في العينات البيئية والبيولوجية ، ويقوم الجهاز بتحليل أي حالة من المواد سواء السائلة أو الصلبة أو الغازية ويتميز بأنه يحتاج

إلى كمية صغيرة جدا لتحليلها إلا أنها تتطلب أعداد وتجهيز وفصل للعينة وفى بعض الأحيان ربما يتطلب تحويل العينة إلى مشتق له الخاصية الفلّورية أو الفسفورية.

١) تحليل المواد العضوية:

كما ذكرنا سابقا في الفصل السابق فإن المواد العضوية الحلقية Aromatic تكون ذات طيف فلّوري أما المركبات العضوية المتغايرة الذرات Heterocyclic فتكون ذات طيف فسفوري ، واذا كان المركب المراد تحليله غير مومض فيمكن إدراجه داخل تفاعل كيميائي للحصول على مشتق له طيف فلوري أو فسفوري.

٢) تحليل المواد غير العضوية:

يمكن استخدام الوميض الضوئي لتحليل بعض الفلزات بطريق غير مباشر وذلك عن طريق تفاعلها مع لجين ligand لتكوين مواد ذات وميض فلوري أو فسفوري ، فعلى سبيل المثال يستخدم لجين الألزارين alizarin لتكوين رابطة فلورية مع فلز الألمونيوم ، كما يستخدم لجين الهيدوكينون 8-hydroquinone لعمل رابطة فلورية مع العديد من الفلزات مثل الألمونيوم والزنك والماغنسيوم وغيرهم.

كما تتميز بعض اللافلزات مثل الفلور على إخماد الوميض الفلوري لمركب الأرزارين-الألمونيوم وبالتالي فيمكن تقدير كمية أملاح الفلور عن طريق حساب كمية الإخماد في شدة الطيف الفلوري.

أما أهم نقاط قصور مطياف الفلورية والفسفورية الجزيئية فهي قصوره على المركبات الحلقية الأروماتية والغير مشبعة إلا إذا تم اشتقاق المركب وتحويله إلى آخر له الخاصية

الفلّورية أو الفسفورية أو تم تمييز المركب tagging ، كما أن المركبات المختلطة تتطلب عمليات تنظيف معقدة ومكلفة قبل التحليل.

٣ ماهي فكرة عمل المطياف الفلوري والفسفوري ؟

كما ذكرنا سابقا أنه عند انتقال الإلكترونات من الحالة المستقرة electronic (E_0) ground state الى الحالة المثارة electronic excited state (E_1) فأنها تمر بمستويات اهتزازية E_0 (v_0, v_1, v_2, v_3) في المستوى الأرضي المستقر ثم تمر بمستويات اهتزازية أخرى E_1 (v_0, v_1, v_2, v_3) في الحالة المثارة.

أي أن حدوث انتقال إلكتروني الى إلى إحدى مستويات الطاقة العليا يصاحبه في نفس الوقت انتقالات اهتزازية عالية الطاقة.

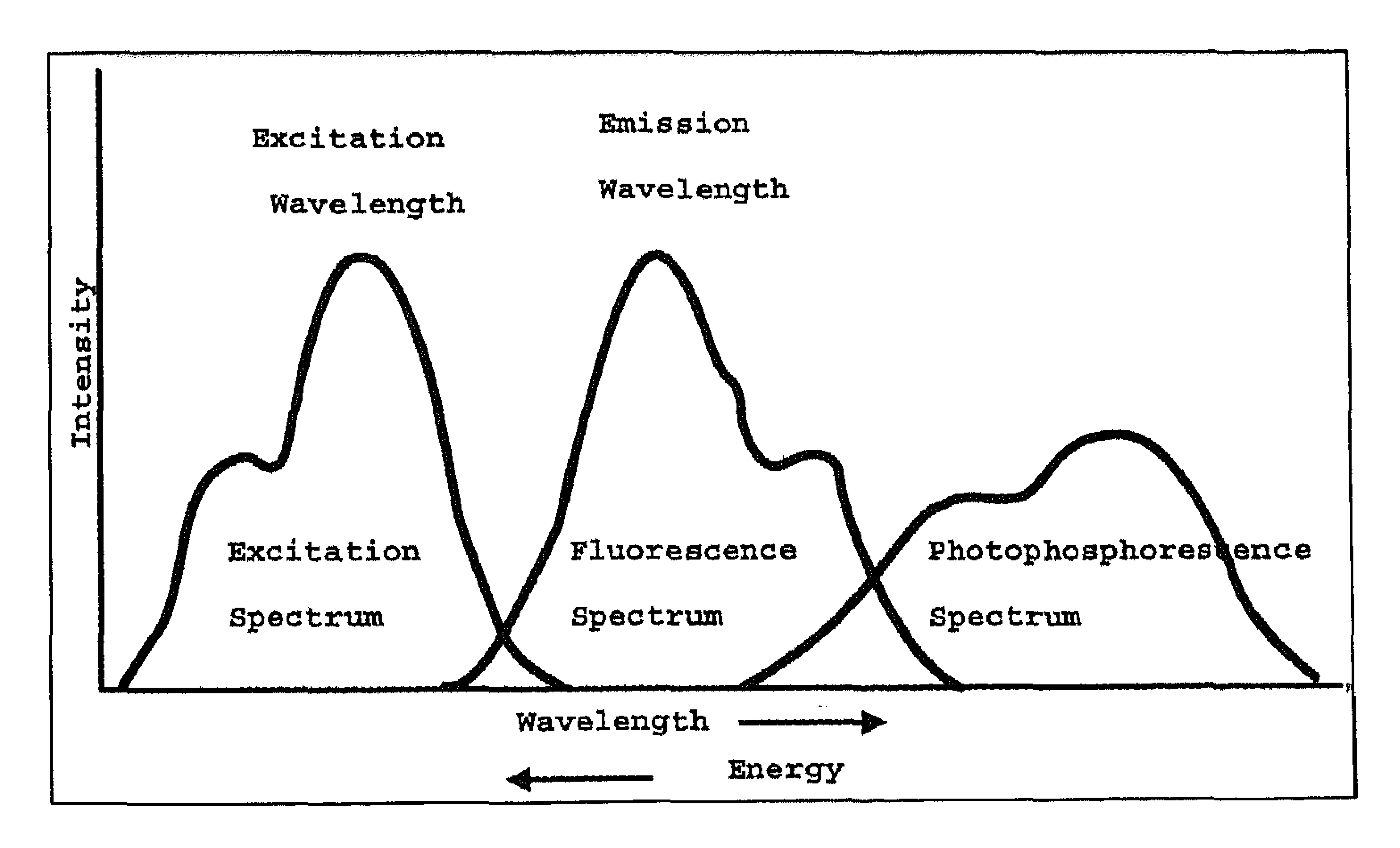
وعند تسليط مصدر الضوء على المادة المراد دراستها فيحدث لها اثارة من الحالة الإلكترونية المستقرة الى واحدة من الحالات الاهتزازية المختلفة في الحالة الإلكترونية المثارة ، وتحدث على إثرها تصادم بين الجزيئات المثارة والجزيئات الأخرى مما يسبب فقد الطاقة الاهتزازية ونزول هذه الجزيئات إلى أدنى مستوى اهتزازي لها في الحالة الإلكترونية المثارة ، ثم تهبط مرة أخرى الى مستويات اهتزازية منخفضة في الحالة الإلكترونية المستقرة مؤدية الى انبعاث فوتونات ذات طاقات وترددات مختلفة عن بعضها البعض نتيجة هبوط الجزيئيات الى أي مستوى من المستويات الاهتزازية العديدة في الحالة الإلكترونية المستقرة و بتحليل هذه الترددات المختلفة للضوء المنبعث مع الكثافة النسبية لكل تردد بواسطة المطياف يمكن تقدير تركيب المستويات الاهتزازية المختلفة في الجزيء.

ويمكن قياس الترددات المختلفة للضوء المنبعث من العينة في صورة وميض وذلك بتثبيت مصدر الضوء أي تثبيت طول موجة الشعاع المسبب لعملية الاثارة excitation light ويتم بها تسجيل طيف الانبعاث emission spectrum ، أما قياس طيف الاثارة excitation

spectrum فيتم عن طريق تسجيل عدد من أطياف الانبعاث عند أطوال موجية مختلفة من طيف الاثارة.

يتم تطبيق ذلك عمليا عن طريق رصد وقياس أطياف الوميض الضوئي الفلورية أو الفسفورية وذلك بقياس شدة الإشعاع المنبعث ورسمة على المحور الرأسي كدالة function لطول موجات الإثارة excitation wavelength أو الانبعاث emission wavelength على المحور الأفقي ، ويمكن الحصول علي وميض الإثارة Excitation emission عن طريق رصد الوميض المنبعث عن طول موجي ثابت مع تغيير الأطوال الموجية لمصدر الضوء ، كما يمكن الحصول على وميض الانبعاث عن طريق تثبيت الأطوال الموجية لمصدر الضوء مع رصد الوميض المنبعث عن الأطوال الموجية المختلفة.

ويلاحظ أن للمركب طيف إثارة واحد وطيفين انبعاث أحدهما للفورية والآخر للفسفورية ، كما هو موضح بالشكل التالي.



شكل ٤٣: شكل يوضح أطياف الإثارة والإنبعاث الفلورية والفسفورية

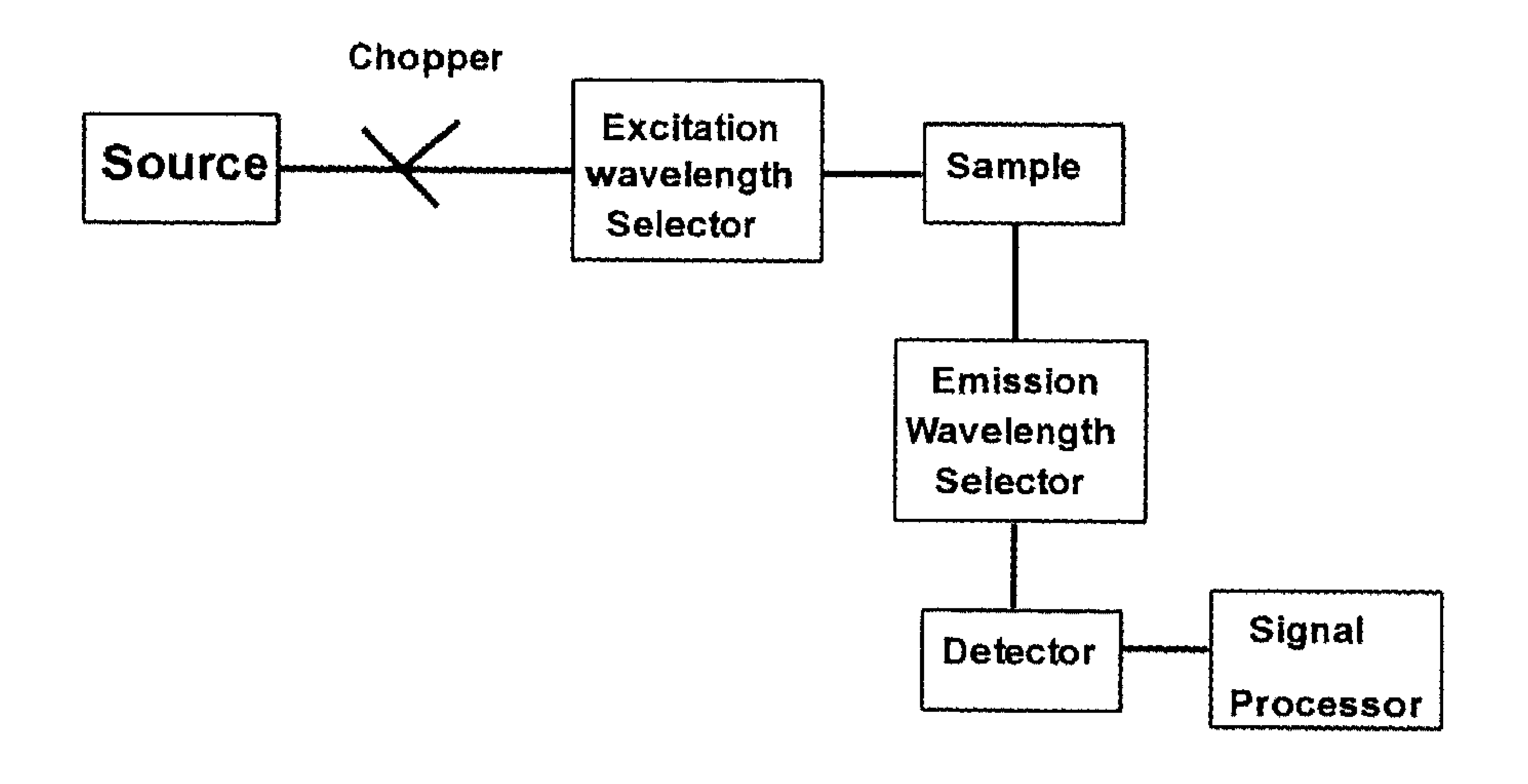
٤ ماهي مكونات مطياف الوميض الجزيئي الفلوري والفسفوري ؟

تختلف أجهزة مطياف الوميض الجزيئي الفلوري والفسفوري عن أجهزة مطياف الامتصاص الجزيئي (للأشعة المرئية وتحت الحمراء وفوق البنفسجية) في أن المسارات الضوئية لأجهزة مطياف الوميض الجزيئي الفلوري والفسفوري من المصدر وحتى الكاشف ليست مستقيمة ولكنها تتخذ مسار قائم أي على زاوية ٩٠ درجة ، كما هو موضح في الأشكال التالية.

٤،١ مكونات مطياف الوميض الجزيئي الفلوري

يتكون مطياف الوميض الفلوري من مصدر للطاقة Energy Source ، موحد لوني لموجات الاثارة Excitation monochromator ، خلية العينة Sample cell ، موحد لوني لموجات الانبعاث Emission monochromator ، الكاشف Detector ، وأخيرا معالج الإشارة Signal Processor.

وكما ذكرنا مسبقا فإن المسار الضوئي للمطياف يتخذ المسار الضوئي القائم على زاوية ٩٠ درجة كما هو موضح بالشكل التالي.



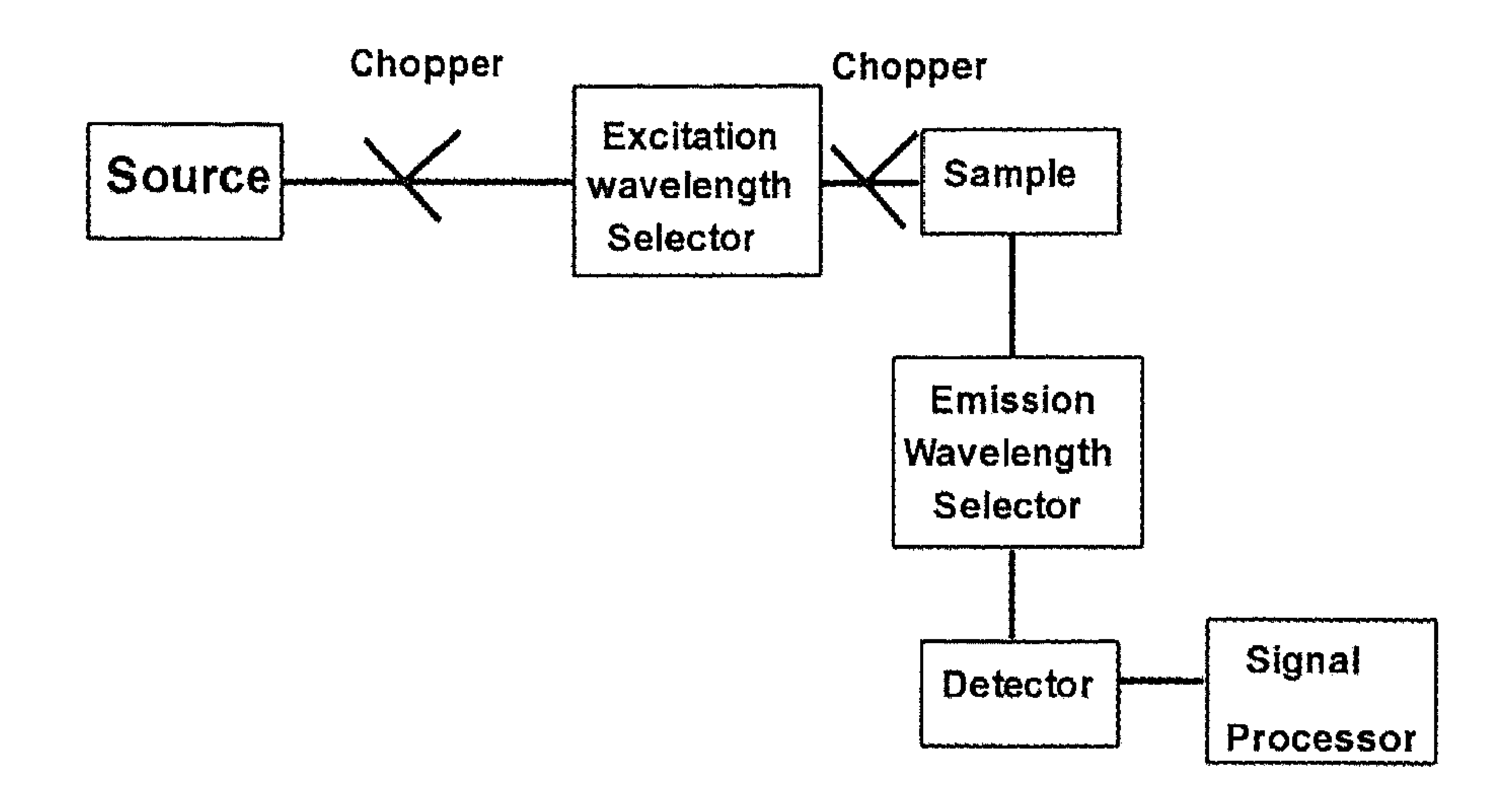
شكل ٤٤: شكل يوضح تركيب مطياف الوميض الفلوري

ويستخدم مصباح الزئبق ذو الضغط المنخفض pressure mercury vapor lamp أو مصباح قوس الزينون ذو الضغط العالي high-pressure Xe arc lamp كمصدر للأشعة المرئية وفوق البنفسجية للازمة لعملية الإثارة ، كما تستخدم مرآه الهيلوكوبتر Chopper (مرآه ثلاثية الأجزاء تدور بسرعة عالية جدا) لإنتاج الضوء على هيئة ومضات سريعة ، ويتم تحديد الأطوال الموجية المطلوبة (سواء أطياف الإثارة أو الانبعاث) باستخدام الفلاتر في حالة جهاز مقياس الفلورية Fluorometer أو باستخدام موحدات اللون monochromator في حالة مطياف الفلورية Spectrofluorometer .

كما يتم ضبط الكاشف على طولين موجيين بحيث يمكنه تسجيل طيفي الإثارة والانبعاث معا.

٤،٢ مكونات مطياف الوميض الجزيئي الفسفوري

تشبه مكونات مطياف الوميض الجزيئي الفسفوري إلى حد كبير مكونات المطياف الفلوري إلا أنه تمت إضافة مرآة هليكوبتر أخري بعد موحد الطيف بحيث تعمل بشكل متعاكس مع المرآة الأولي وبالتالي يعمل المطياف في وضعين ؛ **الوضع الأول** : وضع الإثارة حيث تعمل المرآة الأولي علي إمرار الطيف من المصدر وحتي العينة وتعمل المرآة الثانية على منع وصول الطيف إلى الكاشف، أما **الوضع الثاني**: وضع الانبعاث حيث يتم غلق المسار الأول من المصدر ويسمح فقط بمرور الطيف من العينة للكاشف وبذلك يتم عزل الطيف الفلوري قصير العمر الذي يتوقف مباشرة بعد فصل المصدر عنه عن الطيف الفسفوري طويل العمر الذي يظل مشعا لفترة بعد فصل المصدر عنه كما تم شرحه مسبقا.



شكل ٤٥: شكل يوضح تركيب مطياف الوميض الفسفوري

٥ بعض المهارات الخاصة بالقياس باستخدام المطياف الوميض الفسفوري

تعد عمليات التحول الخارجي External conversion أحد المشاكل الرئيسة التي تواجه المحلل أثناء استخدامه لمطياف الوميض الفسفوري وعملية التحول الخارجي كما تم ذكرها سابقا هي عملية استرخاء لا إشعاعي تحدث بين جزيئات المركب وجزئيات المحلول مما تسبب ضعف الوميض الفسفوري للعينة ، لذلك يجب التقليل من عمليات التحول الخارجي بأحد الطرق التالية:

الطريق الأولى: عن طريق إذابة العينة في خليط من الكحول الأثيلي والأيزوبنتان والإيثر ثنائي الأثيل mixture of ethanol, isopentane, and diethyl ether ويجمد الخليط في درجة حرارة النيتروجين السائل (-١٩٧ درجة مئوية) حيث تكوّن قالب صلب وشفاف ، ويعمل هذا القالب الصلب على تقليل عمليات التحول الخارجي بين العينة والمذيب.

الطريقة الثانية: عن طريق شل حركة العينة على ركيزة صلبة immobilizing the sample on a solid substrate مثل السليكا جيل والألومينا silica gel and alumina وبالتالي يمكن قياس العينة في درجة حرارة الغرفة .

الخلاصة

- يستخدم مطياف الفلورية والفسفورية للتحليل الكمي للمركبات العضوية الحلقية وغير المشبعة والتي تتواجد بكميات قليلة أو نادرة في العينات البيئية والبيولوجية.
- يمكن قياس الترددات المختلفة للضوء المنبعث من العينة في صورة وميض وذلك بتثبيت مصدر الضوء أي تثبيت طول موجة الشعاع المسبب لعملية الاثارة ويتم بها تسجيل طيف الانبعاث ، أما قياس طيف الاثارة فيتم عن طريق تسجيل عدد من أطياف الانبعاث عند أطوال موجية مختلفة من طيف الاثارة.
- يتكون مطياف الوميض الفلوري من مصدر للطاقة ، موحد لوني لموجات الاثارة ، خلية العينة ، موحد لوني لموجات الانبعاث ، الكاشف ، ومعالج الإشارة مع العلم بأن المسار الضوئي للمطياف يتخذ المسار الضوئي القائم على زاوية ٩٠ درجة ، وتشبه مكونات مطياف الوميض الجزيئي الفسفوري إلى حد كبير مكونات المطياف الفلوري إلا أنه تمت إضافة مرآة هليكوبتر أخري بعد موحد الطيف بحيث تعمل بشكل متعاكس مع المرآة الأولي حيث يتم عزل الطيف الفلوري قصير العمر الذي يتوقف مباشرة بعد فصل المصدر عنه عن الطيف الفسفوري طويل العمر الذي يظل مشعا لفترة بعد فصل المصدر عنه.

الباب الرابع

الأجهزة المعتمدة على الانبعاث الطيفي

الفصل الثالث

أجهزة الانبعاث الذري

(١) مقياس ضوء اللهب

Flame Photometer

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- تطبيقات وقصور مقياس ضوء اللهب.
- مكونات مقياس ضوء اللهب.

٢ نظره عامة على مقياس ضوء اللهب

كما ذكرنا مسبقا أن علم الأطياف الذرية (المطيافية) Atomic Spectroscopy يقصد به ذلك العلم الذي يهتم بدراسة امتصاص وانبعاث الأشعة المرئية والفوق بنفسجية من الذرات Atoms والأيونات الذرية Monoatomic ions (تحديدا الفلزات metals) وكما تحدث الامتصاصية الذرية نتيجة امتصاص الذرات وهي في الحالة الغازية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر ضوئي ، فإن الانبعاثية الذرية يعتمد على إثارة جميع

الذرات الموجودة في العينة بمصدر شديد الحرارة وعندما تعود هذه الذرات إلى حالتها الغير مثارة تصدر أطيافا ضوئية خطية طبقا لنوع وكثافة العناصر الموجودة بها .

ويعتبر مقياس ضوء اللهب هو أبسط أنواع أجهزة الانبعاث الذري وأقلها تكلفة وأسهلها صيانة وتعتمد فكرة عملة على أن الفلزات القلوية والقلوية الأرضية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والباريوم لها القدرة على التفكك حراريا في وجود اللهب ، كما أنه يمكن استثارة بعض ذراتها إلى المستويات الإلكترونية العليا وعندما تعود إلى المستوي الأرضي فإنه ينبعث منها أطيافا ضوئية داخل النطاق المرئي يمكن تمييز لونه تبعا لنوع العنصر.

ويتميز الطيف الضوئي لعنصر الصوديوم المنبعث عند طول موجي ٥٨٩ نانوميتر باللون الأصفر ، والطيف الضوئي لعنصر البوتاسيوم المنبعث عند طول موجي ٧٦٦ نانوميتر باللون البنفسجي ، والطيف الضوئي لعنصر الباريوم المنبعث عند طول موجي ٥٥٤ نانوميتر باللون الأخضر، والطيف الضوئي لعنصر الليثيوم المنبعث عند طول موجي ٦٧٠ نانوميتر باللون الأحمر.

وتتناسب شدة الضوء المنبعث تناسبا طرديا مع عدد الإلكترونات التي تعود إلى الحالة الأرضية والتي تتناسب بدورها مع كمية العنصر في بخار العينة وبالتالي مع تركيز العينة.

٢،١ ما هي أهم استخدامات وتطبيقات مقياس ضوء اللهب ؟

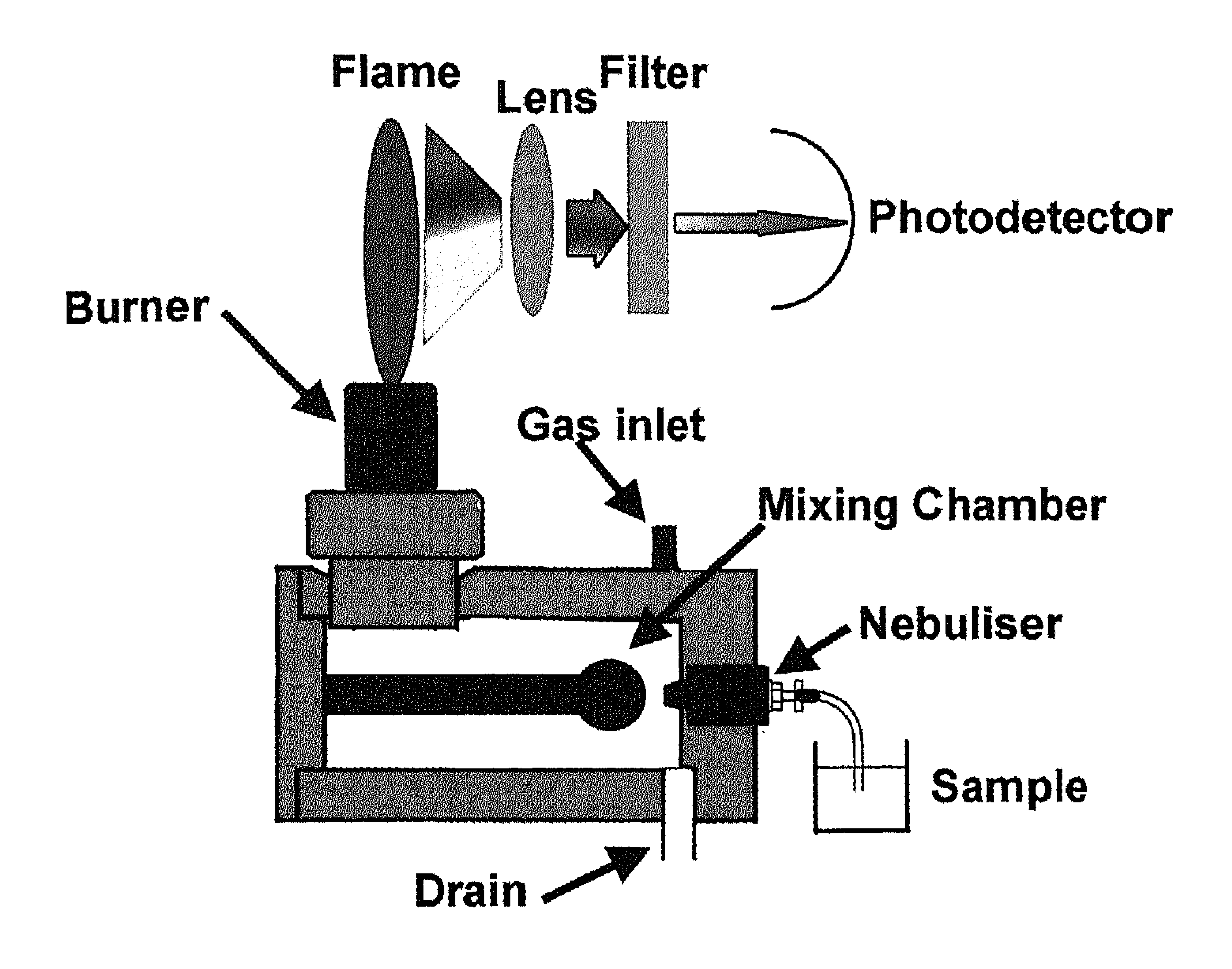
يستخدم مقياس ضوء اللهب كوسيلة غير مكلفة لقياس تركيز عناصر الفلزات القلوية والقلوية الأرضية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والباريوم حيث أنه لا يحتاج سوي الغاز المستخدم في طهي الطعام كمصدر للهب ، كما أنه سهل الصيانة وسهل التشغيل ولا يتطلب خبرة كبيرة لاستخدامه مثل مطياف الامتصاص السابق شرحة ومطياف الحث البلازمي المقترن الذي سيأتي شرحة بعد ذلك.

٢،٢ ماهي أهم نقاط قصور مقياس ضوء اللهب ؟

يعيب مقياس ضوء اللهب أنه مقصور على عدد قليل من الفلزات فقط ، كما يعيبه أيضا ضيق المدى الديناميكي الخطي Linear dynamic Range (LDR) ويقصد به المدى ما بين الحدين الأدنى والأعلى للقياس ، كما يعيبه أيضا انه لا يمكن توصيلة بالحاسب الآلي ولا يمكن بناء منحنى المعايرة Calibration curve عليه وبالتالي فلا يمكن التأكد من جودة منحني المعايرة ولا حتى معرفة تركيزات العينات قبل تسجيل البيانات المعروضة على شاشة الجهاز يدويا أو باستخدام برامج الجداول الحسابية مثل الإكسل Excell وغيرها ومن ثم بناء منحنى المعايرة وحساب تركيزات العناصر.

٣ ماهي المكونات الأساسية لمقياس ضوء اللهب؟

يتكون مقياس اللهب من مجموعة من المكونات المسئولة عن ضخ العينة وأخري مسؤولة عن توليد اللهب وتشمل هذه المكونات وحدة إدخال العينة Sample Introduction وتشمل البخاخة Nebulizer وغرفة الرذاذ Spray chamber ومولد اللهب (المحرقة) Burner ومحدد الطول الموجي Wavelength Selector وتشمل العدسة Lens والمرشح اللوني Filter والكاشف Detector ومعالج الإشارة Signal Processor كما هو موضح بالشكل التالي.



شكل ٤٦ : شكل يوضح تركيب مقياس ضوء اللهب

٣,١ وحدة إدخال العينة ومولد اللهب

وحدة ادخال العينة هي الوحدة المسئولة عن سحب العينة وضخها إلى اللهب وتتكون من البخاخة Nebulizer وغرفة الرذاذ Spry Chamber.

في البداية تقوم مضخة ماصة Pump بسحب العينة إلي البخاخة Nebulizer والتي تقوم بتحويل العينة السائلة إلى قطرات سائلة متناهية الصغر (ضباب) mist عن طريق دفع تيار عالي الضغط من غاز الاحتراق Combustion gas مما يؤدي إلى اصطدام العينة السائلة بالرأس الصادمة impact head الموجودة داخل غرفة الخلط Mixing chamber

مكوّنه ضباب رذاذي aerosol mist (يمثل الضباب الرذاذي حوالي ٥% من العينة) بينما يخرج بقية السائل (حولي ٩٥% من العينة) عبر فتحة للصرف drain ، وتقوم غرفة الخلط بوظيفتين أساسيين **الوظيفة الأولى** هو التخلص من القطرات الكبيرة المتكونة حيث يسمح فقط لتلك القطرات الصغيرة الحجم الوصول إلى اللهب بينما تلك القطرات الأكبر تتجمع في أسفل غرفة الرذاذ وتخرج من خلال فتحة الصرف ، أما **الوظيفة الثانية** فهي تنعيم نبضات الضباب المتكون عن طريق البخاخة بحيث يكون أكثر انسيابية ، وبعد ذلك يختلط الضباب الرذاذي بغاز الاحتراق داخل غرفة الخلط حيث يدفعه الأخير نحو المحرقة Burner والتي تقوم بتجفيف الضباب الرذاذي وتحويله إلى رذاذ جاف dry aerosol من جسيمات صلبة صغيرة جدا وذلك بواسطة الطاقة الحرارية للهب وتسمي هذه العملية بالتجفيف Dissolvation ، ثم تتبعها عملية أخرى تسمى التطاير Volatilization حيث تتطاير هذه الجسيمات الصلبة الصغيرة إلى بخار يحتوي على جزيئات وأيونات وذرات حرة تكون على فوهة المحرقة ثم يقوم اللهب بإحداث إثارة لذرات العنصر التي لا تلبث وتعود إلى حالتها الأرضية عن طريق انبعاث الأطياف الضوئية.

٣,٢ محددات الطوال الموجي والكواشف Wavelength selectors and Detectors

يستخدم مقياس ضوء اللهب المرشحات اللونية سواء **مرشحات الامتصاص** **Absorption Filters** التي تعمل بواسطة الامتصاص الانتقائي للإشعاع من نطاق معين من الموجات الكهرومغناطيسية أو **مرشحات التداخل** Interference Filters التي تعمل على تقنية التداخل البنائي والهدمي Constructive and Destructive Interference عن طريق انكسار الضوء خلال مواد مختلفة وذلك لعزل نطاق ضيق جدا من الأطوال الموجية.

ويفضل استخدام لمرشحات التداخلية حيث تتميز بأن النطاق العرضي الفعال لها effective Bandwidth أضيق من المرشحات الامتصاص حيث أن النطاق العرضي الفعال للمرشح

التداخلي ١٠-٢٠ نانوميتر بينما يبلغ ٣٠-٢٥٠ نانوميتر لمرشحات الامتصاص كما تتميز أيضا بالإنتاجية العالية حيث تبلغ حوالي ٤٠% على الأقل في حالة المرشحات التداخلية بينما لا تزيد عن ١٠% في حالة مرشحات الامتصاص ، إلا أنها ذات تكلفة عالية بالمقارنة بمرشحات الامتصاص.

وتستخدم غالبا الصمامات الثلاثية أو p-i-n diode ككواشف في أجهزة مقياس ضوء اللهب حيث تتميز بكبر المدي الديناميكي وشدة الحساسية ارتفاع نسبة الإشارة إلى التشويش وفى نفس الوقت لها قدرة تضخيم الإشارة.

الخلاصة

- يعتبر مقياس ضوء اللهب هو أبسط أنواع أجهزة الانبعاث الذري وأقلها تكلفة وأسهلها صيانة وتعتمد فكرة عملة على أن الفلزات القلوية والقلوية الأرضية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والباريوم لها القدرة على التفكك حراريا في وجود اللهب ، كما أنه يمكن استثارة بعض ذراتها إلى المستويات الإلكترونية العليا وعندما تعود إلى المستوي الأرضي فإنه ينبعث منها أطيافا ضوئية داخل النطاق المرئي يمكن تمييز لونه تبعا لنوع العنصر.
- يتكون مقياس اللهب من مجموعة من المكونات المسئولة عن ضخ العينة وأخري مسؤولة عن توليد اللهب وتشمل هذه المكونات وحدة إدخال العينة وتشمل البخاخة وغرفة الرذاذ ومولد اللهب (المحرقة) ومحدد الطول الموجي وتشمل العدسة والمرشح اللوني والكاشف ومعالج الإشارة.

الباب الرابع

الأجهزة المعتمدة على الانبعاث الطيفي

الفصل الثالث

أجهزة الانبعاث الذري

(٢) مطياف حث البلازما المقترن (المزدوج)

Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer (ICP)

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- تطبيقات وقصور مطياف حث البلازما المقترن.
- مكونات مطياف حث البلازما المقترن.
- كيفية عمل مطياف حث البلازما المقترن.
- كيفية تولد البلازما بمطياف حث البلازما المقترن.
- المهارات الفنية المختلفة المتعلقة بالقياسات الكمية والكيفية.

٢ نظره عامة على مطياف حث البلازما المقترن (المزدوج)

يتميز مطياف حث البلازما عن المطياف اللهبي بقوة وشدة الانبعاثية الذرية والتي تعتمد على إثارة جميع الذرات الموجودة في العينة بمصدر شديد الحرارة يسمي البلازما Plasma حيث تصل درجة حرارته إلى ما يقرب من ١٠٠٠٠ درجة كلفن حرارية وعندما تعود هذه الذرات إلى حالتها الغير مثارة فإنها تصدر أطيافا ضوئية خطية طبقا لنوع وكثافة العناصر الموجودة بها حيث تتميز تلك الأطياف الذرية يضيق نطاق الأطوال الموجية لذا يطلق عليها الخطوط الطيفية Spectral lines.

ماهي البلازما ؟

يقصد بالبلازما هو ذلك الشكل من المادة الذي يحتوي على أكثر من ١% من إلكترونات وأيونات موجبة بالإضافة إلى الذرات المتعادلة والشقوق الطريدة والجزيئات وتتميز البلازما بأنها موصلة للتيار الكهربي بالإضافة إلى تأثرها بالمجال المغناطيسي.

٢،١ ما هي أهم استخدامات وتطبيقات مطياف حث البلازما المقترن (المزدوج)؟

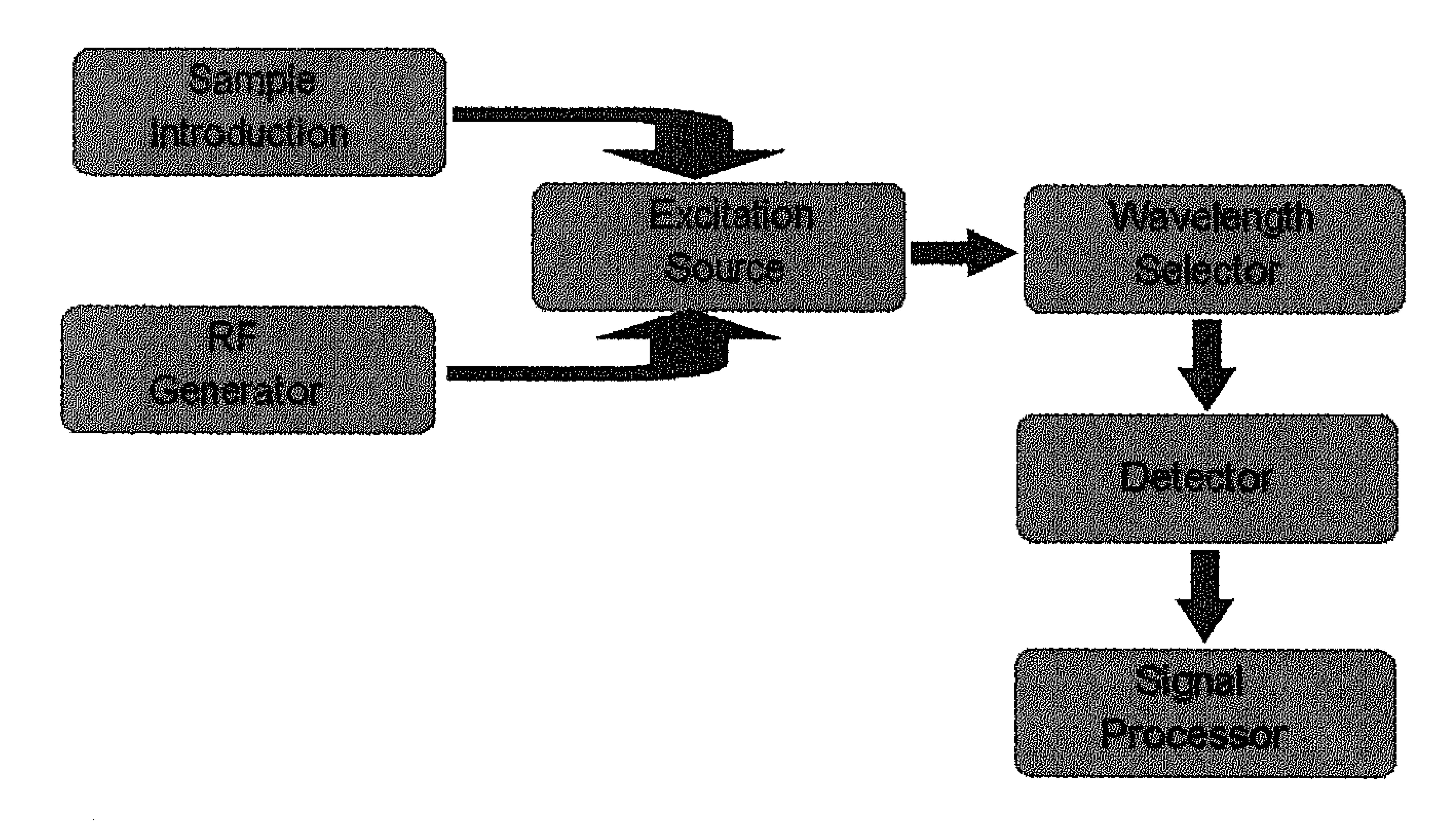
يستخدم مطياف حث البلازما المقترن (ICP) للتقدير الكمي والكيفي التلقائي لما يقرب من ٧٠ فلز من فلزات الجدول الدوري في العينات المائية والبيولوجية والغذائية بالإضافة إلى العينات البيئية ومخلفات العناصر وملوثات الهواء وغيرها ، ولا تحتاج معظم العينات السائلة إلى معالجة إلا أن العينات الصلبة تحتاج إلى هضم digestion أو استخلاص solvent extraction أو صهر fusion كما تحتاج العينات الغازية إلى إذابتها في وسط مناسب.

٢،٢ ماهي أهم نقاط قصور مطياف حث البلازما المقترن؟

من نقاط قصور مطياف حث البلازما المقترن العامة هو أنه لا يمكنه تقدير المعادن المتطايرة والهالوجينات والكربون بالإضافة إلى عدم إعطاءه معلومات عن عدد التأكسد للفلزات وكذلك طبيعة المركب.

٣ ماهي المكونات الأساسية لمطياف حث البلازما المقترن؟

يتكون مطياف حث البلازما المقترن من مجموعة من المكونات المسئولة عن ضخ العينة وأخري مسؤولة عن توليد البلازما وتشمل هذه المكونات وحدة إدخال العينة Sample Introduction ومولد التردد الراديوي Radiofrequency Generator ومصدر الإثارة Excitation Source ومحدد الطول الموجي Wavelength Selector والكاشف Detector ومعالج الإشارة Signal Processor كما هو موضح بالشكل التالي.



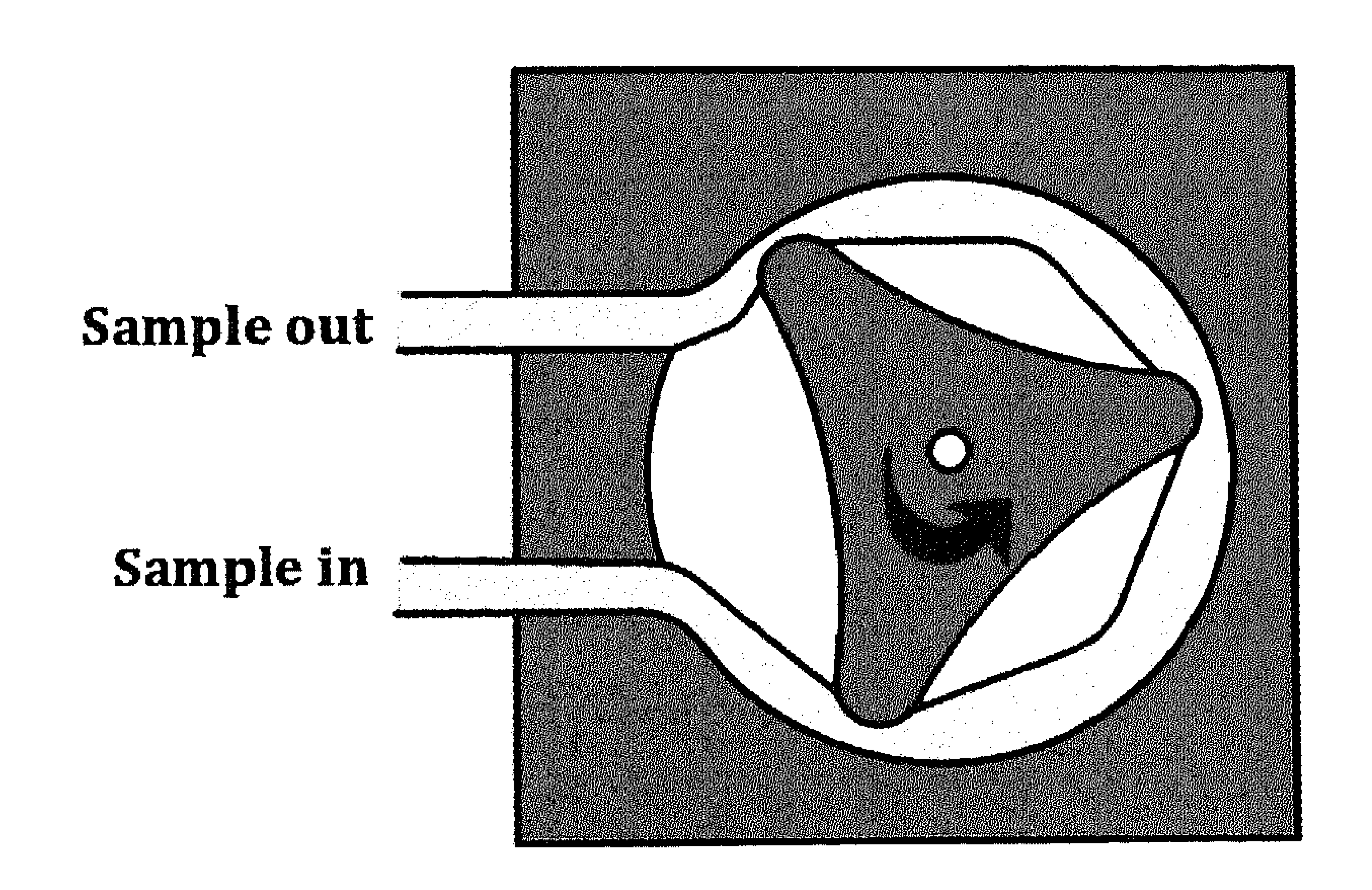
شكل ٤٧: شكل تخطيطي يوضح تركيب مطياف حث البلازما المقترن

٣،١ وحدة إدخال العينة Sample Introduction

وحدة إدخال العينة هي الوحدة المسئولة عند سحب العينة وضخها إلى مصدر التحلل الذري والإثارة الإلكترونية وتتكون من المضخة Pump والبخاخة Nebulizer وغرفة الرذاذ Spry Chamber ، كما توجد وحدات أخري غير تقليدية لضخ العينات عند الرغبة في قياس بعض العناصر التي لا يجدي معها الطريقة التقليدية.

٣،١،١ المضخة Pumps

هي الوحدة المسئولة عن سحب السائل من العينة وتوصيله إلى البخاخة ولها أهمية قصوي حيث يجب أن يكون سرعة تدفق السائل ثابته إلى البخاخة وتعتبر المضخات التمعُّجية (الماصّة) Peristaltic pumps هي المضخات المستخدمة حصريا في مطياف حث البلازما المقترن وتتكون من مجموعة من البكرات تقوم بدفع السائل داخل أنبوب مطاطي من العينة وحتي البخاخة وتتميز بعدم تفاعلها مع العينة ولزيادة عمر الأنبوب المطاطي يفضل إنهاء الضغط عليه في حالة عدم تشغيل الجهاز ، انظر الشكل التالي



شكل ٤٨ : شكل يوضح شكل المضخة التمعجية بمطياف حث البلازما المقترن

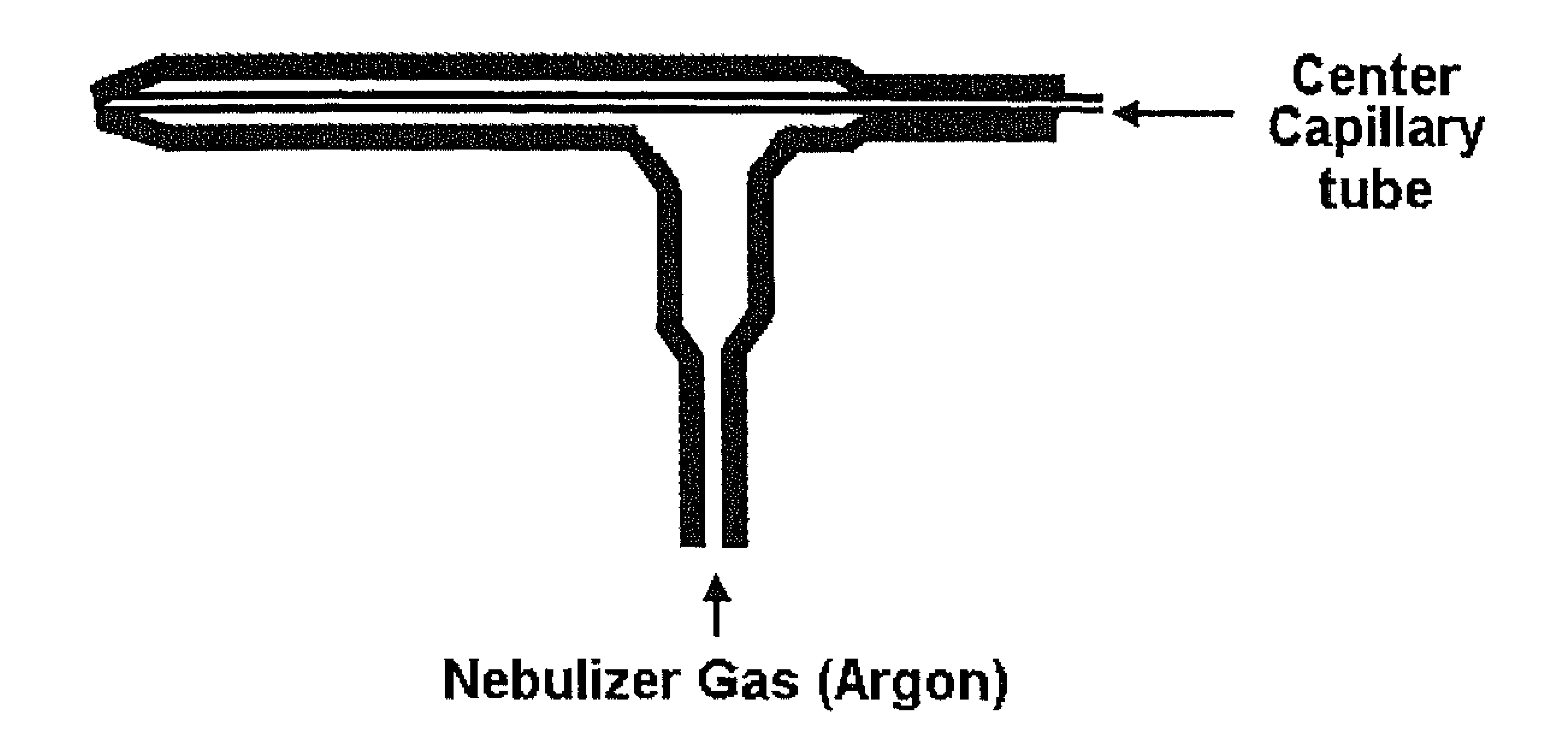
٢، ١، ٣ البخاخة Nebulizer

بعد وصول السائل عن طريق المضخة التمعجية تقوم البخاخة بتحويل السائل إلى رذاذ داخل غرفة الرذاذ حيث يقوم غاز الأرجون بحمل القطيرات الصغيرة المتكونة إلى البلازما بينما تتجمع القطيرات الكبيرة التي لا يستطيع الغاز حملها وتُصرف عن طريق أنبوب الصرف المتصل بغرفة الرذاذ.

والبخاخة إما أن تكون هوائية Pneumatic حيث تعتمد على تدفق عالي السرعة لغاز الأرجون ينتج عنه تكون الرذاذ الضبابي ويوجد منها عدد انواع من البخاخة الهوائية مثل البخاخة المتراكزة (متحدة المركز) Concentric Nebulizer والبخاخة المتراكزة الدقيقة Micro-Concentric Nebulizer والبخاخة متقاطعة التدفق Cross-Flow Nebulizer وبخاخة بابنجتون Babington Nebulizer ، والبخاخة الأخدودية V- Groove Nebulizer وأخيرا بخاخة مخروط الرش Cone Spray Nebulizer ، كما توجد بخاخات معتمدة على تقنية الموجات فوق الصوتية أيضا.

(١) <u>البخاخة المتراكزة (متحدة المركز) Concentric Nebulizer</u>

هي الأكثر استخداما في أجهزة مطياف حث البلازما المقترن (ICP) وتكون من أنبوبتين متحدتي المركز من الزجاج يمر في الخارجية منها غاز الأرجون بينما يمر في الأنبوبة الشعرية الداخلية العينة السائلة ويتم ضخ العينة علي هيئة رذاذ ضبابي من فوهة البخاخة ، لاحظ في الشكل التالي تركيب البخاخة المتراكزة.



شكل ٤٩: شكل يوضح شكل البخاخة المتراكزة بمطياف حث البلازما المقترن

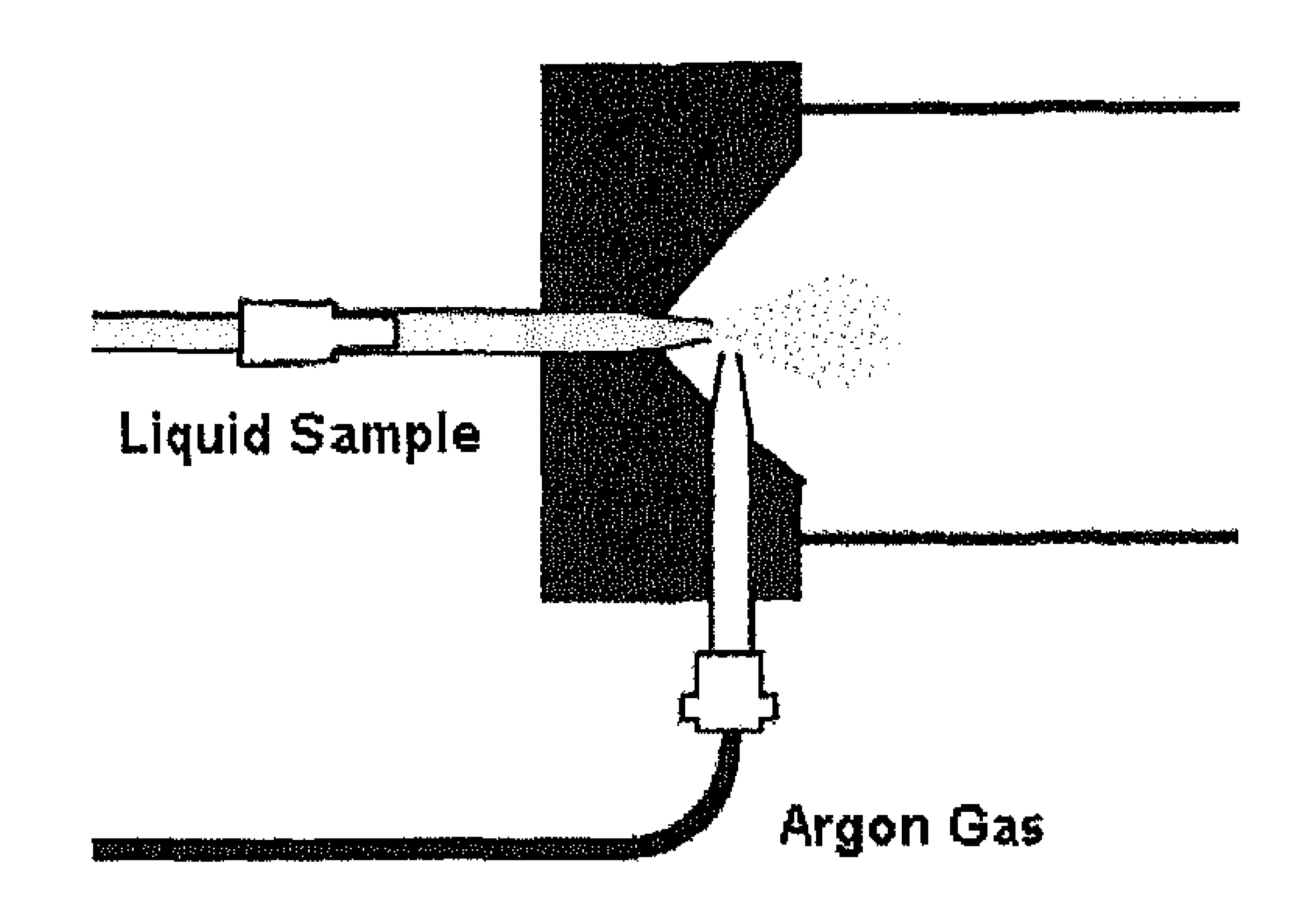
(٢) البخاخة المتراكزة الدقيقة Micro-Concentric Nebulizer

تشبه البخاخة السابقة إلى حد كبير إلا أنها مدمجة وذات فوهة شعرية أدق وهي مصنعة من مادة متعدد رباعي فلورو الإيثيلين (التيفلون) Teflon وبالتالي فهي مناسبة في حالة استخدام حمض الهيدروفلوريك[١] HF الذي يسبب تأكل في البخاخة الزجاجية ، كما يفضل استخدامها أيضا مع العينات ذات الكميات الصغيرة حيث ان تدفق السائل بداخلها أقل من ٠,١ مللي ليتر في الدقيقة في حين أن تدفق السائل في البخاخة المتراكزة التقليدية ١-٣ مللي ليتر في الدقيقة.

[١] يستخدم حمض الهيدروفلوريك لتحضير وإذابة العينات التي تحتوي علي السيلكا مثل الرمال والعظام والزجاج ، وحيث أن الزجاج يتكون بشكل أساسي من بلورات السيلكا لذلك ينصح باستخدام تلك البخاخات المصنعة من التيفلون المقاوم لحمض الهيدروفلوريك

(٣) البخاخة متقاطعة التدفق Cross-Flow Nebulizer

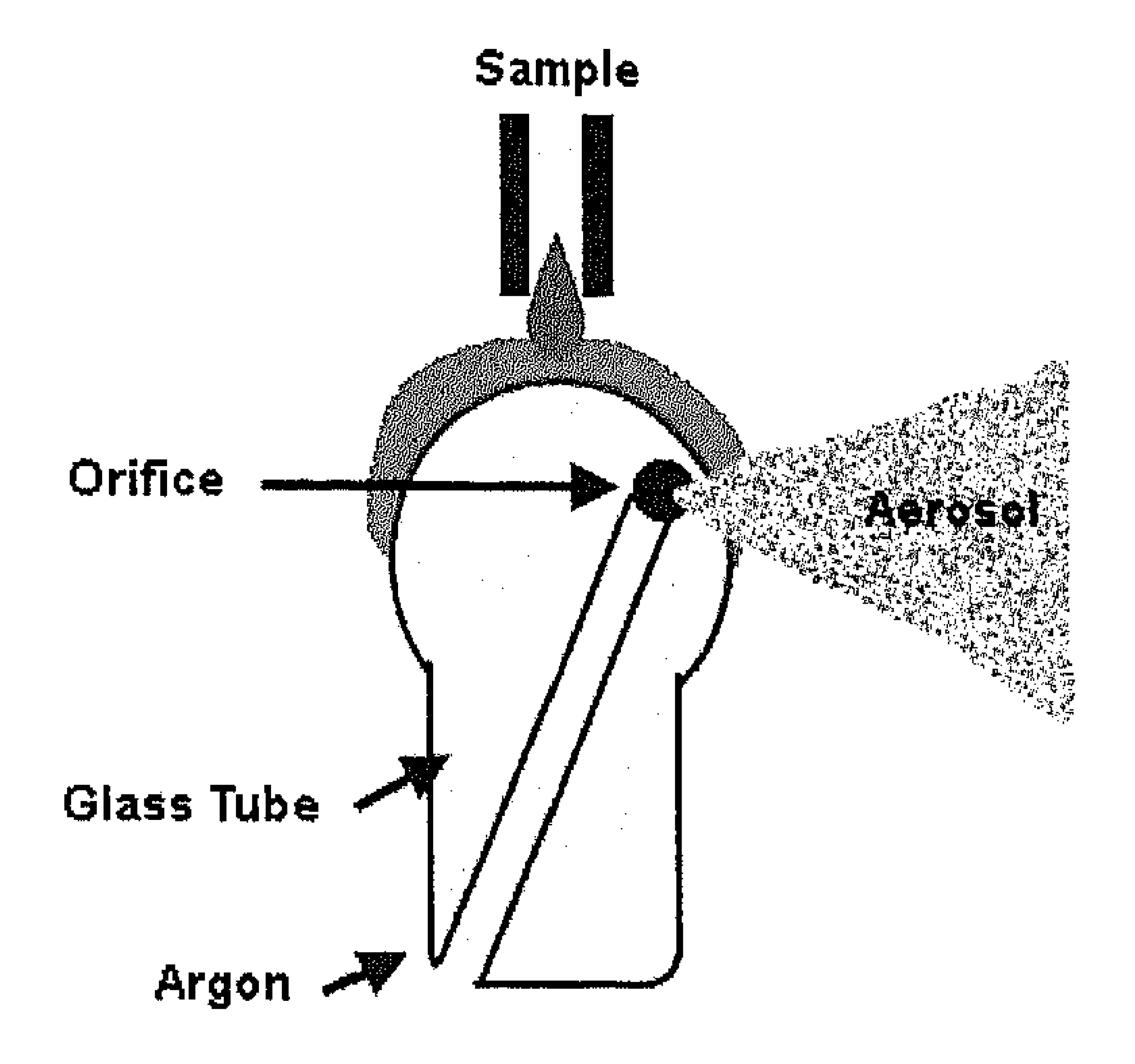
علي الرغم من عدم كفاءتها العالية مثل البخاخة المتراكزة إلا أنها أكثر تحملا وأقل عرضة للتآكل بالإضافة إلى انها أقل عرضة لمشاكل الانسداد نظرا لاتساع فوهة الانبوبة الشعرية وبعدها عن فتحة غاز الأرجون ، أنظر الشكل التالي



شكل ٥٠: شكل يوضح شكل البخاخة متقاطعة التدفق بمطياف حث البلازما المقترن

(٤) بخاخة بابنجتون Babington Nebulizer

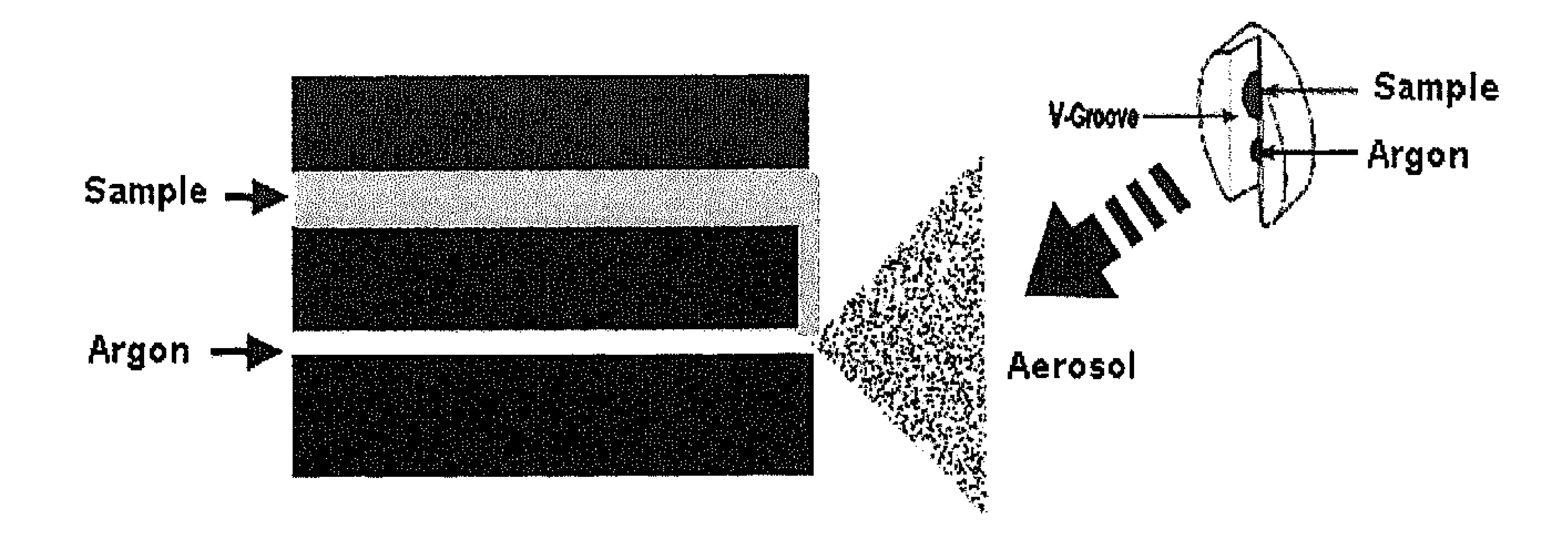
صنع هذا النوع من البخاخات خصيصا للزيوت والمواد البترولية ذات اللزوجة العالية ، حيث يكوّن السائل طبقة رقيقة على سطح البصيلة الزجاجية يقوم غاز الأرجون بتحويلها إلى رذاذ كما هو موضح بالشكل التالي.



شكل ٥١: شكل يوضح شكل بخاخة بابنجتون بمطياف حث البلازما المقترن

(٥) البخاخة الأخدودية V- Groove Nebulizer

هي تعديل لبخاخة بابنتجون حيث يتدفق هنا السائل إلى أسفل كما هو موضح بالشكل التالي ، وتستخدم هذه البخاخة في حالة العينات ذات درجة الملوحة العالية ويطلق عليها أيضا تسميات أخري مثل modified Babington nebulizer / high solids nebulizer / maximum dissolved solids nebulizer.



شكل ٥٢ : شكل يوضح شكل البخاخة الأخدودية بمطياف حث البلازما المقترن

(٦) بخاخة مخروط الرش Cone Spray Nebulizer

ظهرت كأحد تعديلات البخاخة الأخدودية حيث تُظهر دقة أكبر في ضخ العينات ذات درجة الملوحة العالية.

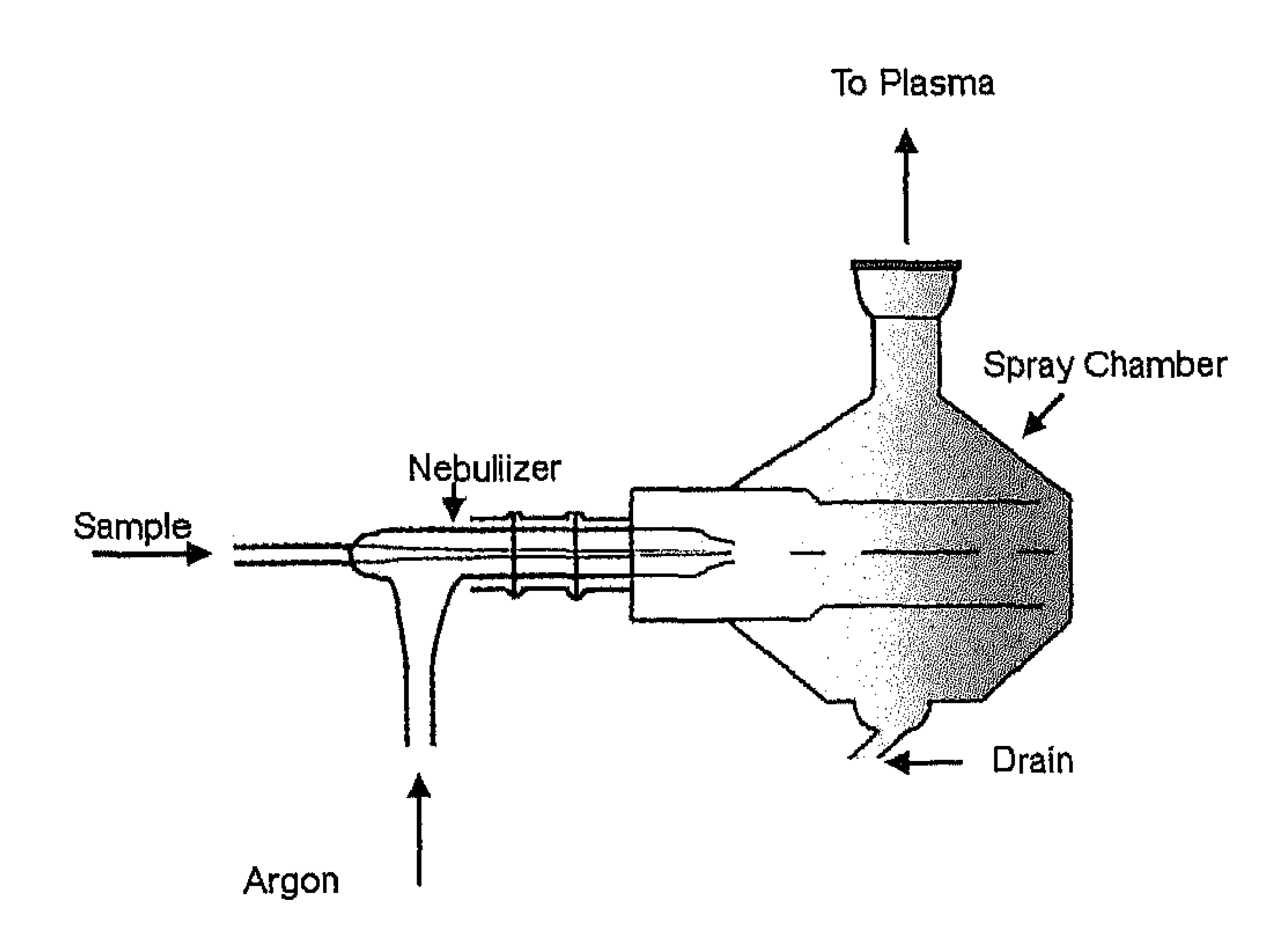
(٧) بخاخة الموجات فوق الصوتية Ultrasonic Nebulizers

في هذا النوع من البخاخات يتم ضخ العينة إلى محول طاقة كهروضغطي متذبذب oscillating piezoelectric transducer حيث تقوم الذبذبات بتفتيت السائل إلى رذاذ ضبابي وهو بذلك لا يعتمد على غاز الأرجون وتبلغ كفاءته أكثر من عشر مرات من كفاءة البخاخات الهوائية Pneumatic nebulizers حيث يساعد على وصول عدد أكبر من ضباب العينة إلى البلازما مما يساعد على تقليل الاحد الأدنى للتحليل Minimum Detection Limit إلى أكثر من عشر أضعاف مقارنة بالبخاخات الهوائية ، إلا أن هذا النوع من البخاخات عرضة

لمشاكل قالب العينة Sample matrix كما أنه غير مقاوم لحمض الفلوريك HF وفوق كل هذا يتطلب إضافة وحدة تجفيف بعد البخاخة لتقليل الضغط المائي العالي.

٣،١،٣ غرفة الرذاذ Spray Chamber

كما هو موضح بالشكل التالي فإن البخاخة تضخ الرذاذ داخل غرفة الرذاذ حيث أن لهذه الغرفة دورين أساسيين **الأول** هو التخلص من القطرات الكبيرة المتكونة حيث يسمح فقط لتلك القطرات التي يبلغ حجمها ١٠ ميكروميتر أو أقل الوصول إلى البلازما بينما تلك القطرات الأكبر تتجمع في أسفل غرفة الرذاذ وتخرج من خلال فتحة الصرف ، أما **الوظيفة الثانية** فهي تنعيم نبضات الضباب المتكون عن طريق البخاخة بحيث يكون أكثر انسيابية ، وجدير بالذكر أنه حوالي ١-٥% من العينة المضخوخة من البخاخة تذهب إلى البلازما بينما باقي العينة المتمثل في ٩٥-٩٩% تتجمع في أسفل غرفة الرذاذ وتخرج من خلال فتحة الصرف .



شكل ٥٣: شكل يوضح البخاخة وغرفة الرذاذ بمطياف حث البلازما المقترن

٣،١،٤ نظام الصرف Drains

يمثل نظام الصرف في مطياف الحث البلازمي المقترن أهمية كبري حيث أنه إذا كان لا يعمل بصورة جيدة او يحتوي على فقاعات هوائية يؤدي ذلك إلى عرقلة ضخ العينة إلى البلازما وظهور مشاكل في دقة القياس ، لذلك يجب مراقبة عبوة الصرف بشكل دائم واستخدام الأنابيب الملائمة للصرف خصوصا في حالة استخدام المواد العضوية.

٣،١،٥ إدخال العينة عن طريق نظام توليد الهيدرات Hydrate Generation

يستخدم توليد الهيدرات لتحليل أشباه الفلزات metalloids مثل الزئبق (Hg) والزرنيخ(As) والسيلينيوم(Se) والأنتيمون(Sb) والبيزموت(Bi) والجرمانيوم(Ge) والقصدير(Sn) والتلريوم(Te) والرصاص (Pb) حيث يتكون هيدريد متطاير volatile Hydride عند تفاعل أشباه الفلزات مع خليط من محلول بورهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$ 0.35%) مع حمض الهيدروكلوريك (HCl 50%) ، ويحمل غاز الأرجون الهيدريد المتطاير إلى البلازما ، وتعطي هذه الطريق كفاءة عالية تصل إلى ١٠٠% مقارنة ب ١-٥% في حالة استخدام البخاخة.

٣،٢ وحدة الانبعاث الذري

وحدة الانبعاث الذري هي الوحدة المسئولة عن تكون البلازما وفيها يحدث عمليات التبخير والانحلال الذري والإثارة والانبعاث الطيفي ، وتتكون هذه الوحدة من المشعل Torch و ومولد التردد الراديوي Radiofrequency Generator .

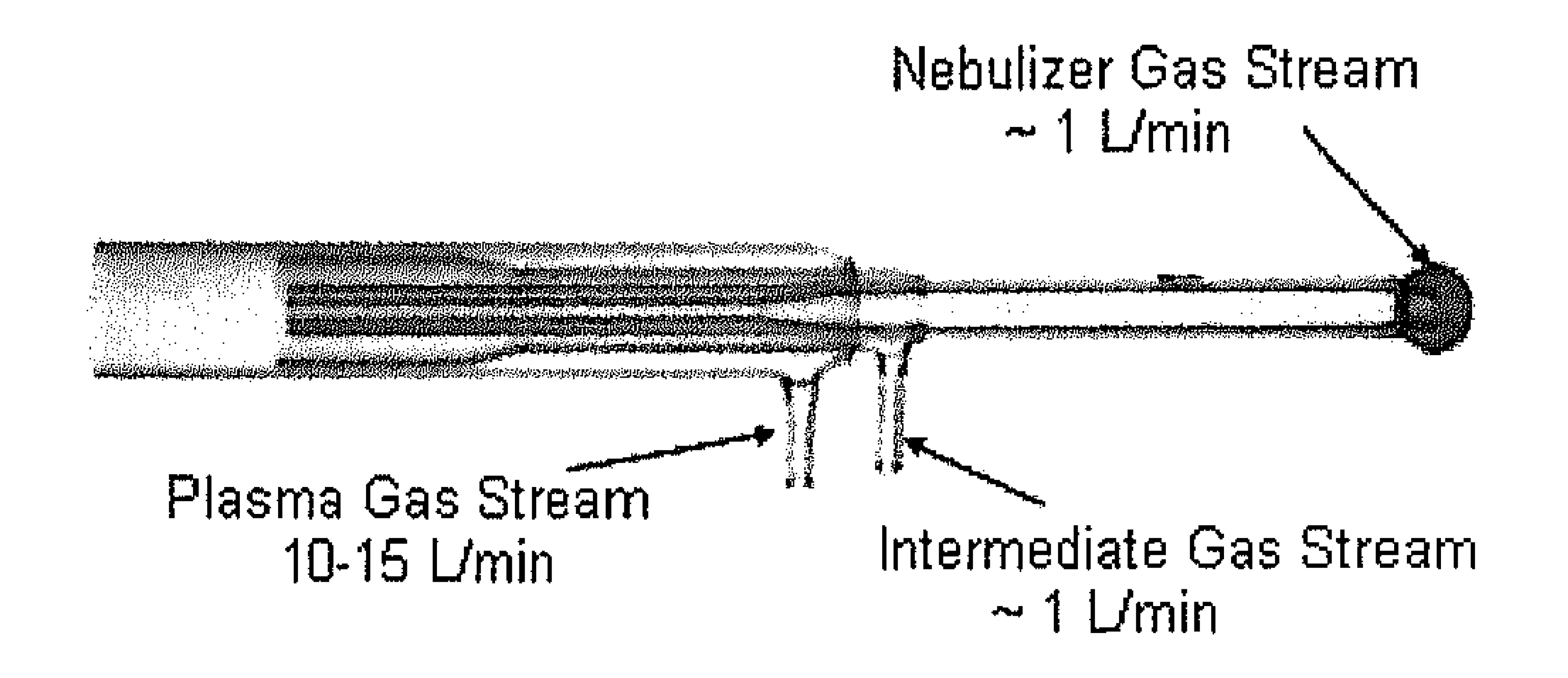
٣،٢،١ المشعل Torch

يتكون المشعل كما هو موضح بالشكل من ثلاث أنابيب من مادة الكوارتز تكون متحدة المركز ، وتكون المسافة بين الأنبوبتين الخارجتين ضيقة جدا مما يسمح باندفاع غاز الأرجون بسرعة عالية ويطلق عليه تدفق البلازما Plasma flow أو تدفق المبرد Coolant flow أو او التدفق الخارجي Outer flow ووظيفة هذا الغاز هو الحفاظ على جسم المشعل من درجة البلازما العالية التي تقترب من عشرة آلاف درجة مئوية ويكون تدفق الغاز فيه من ٨-١٥ ليتر في الدقيقة.

أما في الغرفة الوسطية فيكون تدفق غاز الأرجون فيها حوالي ١ ليتر في الدقيقة ووظيفة تدفق الأرجون في هذه الغرفة أنه يجعل شعلة البلازما بعيدة عن فوهتي الأنبوبة الداخلية والوسطية ويجعل تدفق بخاخ العينة أيسر ، ويطلق على هذا الغاز اسم التدفق المساعد Auxiliary flow أو التدفق الأوسط Intermediate flow.

أما في الأنبوب الداخلي فيقوم غاز الأرجون بحمل بخاخ العينة عبرها ويقوم بدفعة عبر البلازما وعلي الرغم من أن تدفق الغاز لا يتعدى الليتر الواحد في الدقيقة إلا نظرا لضيق فتحة الأنبوب الداخلي فإن قوة الاندفاع تكون كبيرة ويطلق على هذا الغاز اسم تدفق البلازما Plasma flow أو تدفق البخاخة Nebulizer flow أو التدفق الداخلي Inner flow.

ويوجد نوعان للمشعل النوع التقليدي Classic Torch و نوع قابل للفك Demountable Torch ويتميز الأخير بإمكانية تغيير الجزء الداخلي بآخر مقاوم لحمض الفلوريك Hydrofluoric acid (HF) كما أنه لا يستلزم تغيير المشعل بأكمله حالة خراب أي جزء منه.



شكل٤٥: شكل يوضح شكل المشعل بمطياف حث البلازما المقترن

٣،٢،٢ مولد التردد الراديوي Radiofrequency Generator

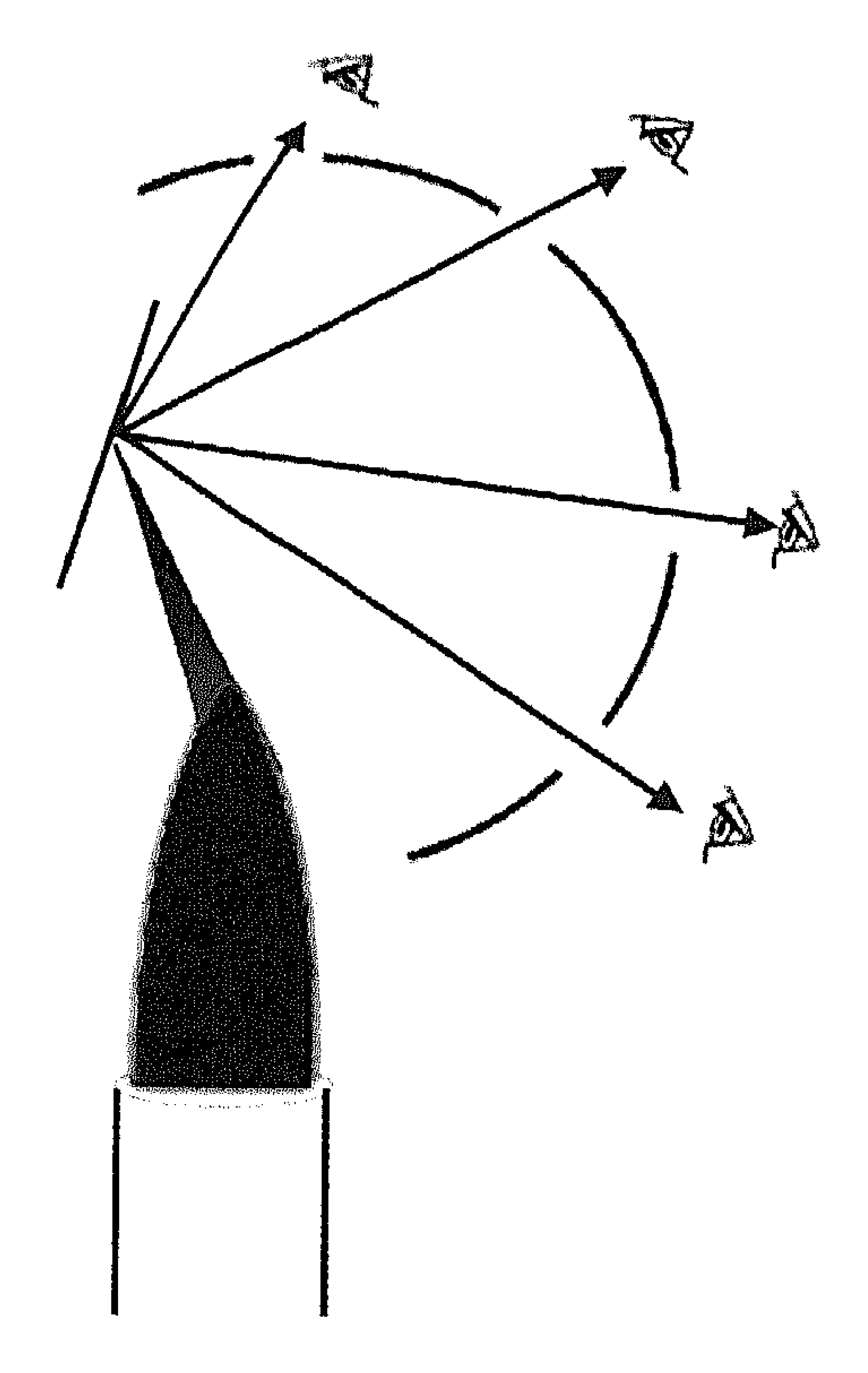
يعتبر مولد التردد الراديوي Radiofrequency Generator (RF) هو مصدر الطاقة المولدة لإنتاج واستمرار البلازما وتتراوح طاقة المولد ما بين ٧٠٠-١٥٠٠ وات Watt حيث تنتقل هذه الطاقة من خلال ملف تحميل Load Coil محاط بالمشعل Torch ، وتصنع هذه الملفات من النحاس وتبرد بالماء أو بالغاز المار أثناء عملية التشغيل.

وتنقسم مولدات التواتر الراديوي إلى نوعين **النوع الأول** يطلق عليه مولدات البلَّورة المُحْكَمة Crystal-controlled generators حيث تستخدم بلورة الكوارتز الكهروضغطية piezoelectric quartz crystal وذلك تواتر راديوي يتم تضخيمه من قبل المولد قبل أن يمر في ملف التحميل ، أما **النوع الثاني** فيطلق عليه المولدات التشغيل الحر Free-running generators حيث تقوم بضبط طاقة المولد ليتناسب مع كمية البلازما المتدفقة ، وحديثاتم طرح نوع من مولدات التردد الراديوي حيث تم استبدال ملف التحميل اللولبي ليحل محله صحن البلازما والذي يقوم بإنتاج بلازما ذو قاع مسطح يعمل على منع هروب أبخرة العينة للخارج.

أما من حيث قوة التواتر فيوجد نوعين من مولدات التواتر الراديوي من حيث قوة التواتر ؛ **النوع الأول** ذو تواتر ٢٧،١٢ ميجاهرتز MHz و**النوع الثاني** ٤٠،٦٥ ميجاهرتز ، وعلى الرغم من قوة المولد ٤٠،٦٥ هيرتز إلا أنه ذو خلفية إشعاعية أكبر لكن مع التطور في كفاءة الاقتران Coupling efficiency انخفض تأثير الخلفية الإشعاعية بشكل ملحوظ ، ولا توجد فروق من الناحية العملية بينهم.

٣،٣ موحدات الطوال الموجي والكواشف Monochromators and detectors

يعتمد مطياف حث البلازما المقترن على إثارة العديد من الذرات في نفس الوقت باستخدام البلازما وبالتالي يحدث إشعاع للعديد من الأطياف الموجية في نفس الوقت أيضا أي أن الطيف المنبعث يكون متعدد الألوان Polychromatic لذلك يستوجب فصله إلى أطوال موجية منفصلة من أجل رصده ، وتوجد طريقتين لتحديد الأطوال الموجية ، **الطريقة الاولى** تعتمد على برمَجة موحد الطول الماسح Scanning Monochromator بحيث يتحرك بسرعة كبيرة للطول الموجي المطلوب ويتوقف لحظة لتسجيل الطول الموجي المطلوب ثم ينتقل بسرعة للطول الموجي الآخر وهكذا ، إلا أنه يعيب هذه الطريقة عدم قدرتها على تحليل أكثر من ثلاثة أطوال موجية في الدقيقة الواحدة ، أما **الطريقة الثانية** فتعتمد على استخدام فاصل الألوان Polychromator وهو جهاز متعدد القنوات multichannel instrument يتكون من شبكة حيود diffraction grating والعديد من فتحات الخروج المنفصلة exit slit قد تصل إلى ٧٠ فتحة مصفوفة بشكل شبه دائري حول شبكة الحيود (كما هو موضح بالشكل التالي) وتستخدم نوعية خاصة من الكواشف تقوم بعملية الرصد التلقائي للأطوال الموجية المطلوبة مثل كواشف حقن الشحنة وكواشف نقل الشحنة وكواشف نقل الشحنة المجزأة وقد تم شرحهم تفصيليا سابقا.



شكل٥٥: شكل يوضح موحدات الطول الموجي بمطياف حث البلازما المقترن

٤ كيف يعمل مطياف الحث البلازمي المقترن Inductive Coupled Plasma

٤,١ مقدمة

كما ذكر سابقا أن الانبعاث الذري يحدث عندما يعود الكترون التكافؤ Valence electron من أوربتال ذري ذو مستوي طاقة عال إلى آخر ذو مستوي طاقة منخفض لذلك يتكون طيف الانبعاث من مجموعة من الخيوط الطيفية عند أطوال موجية تمثل الفروق بين طاقة أوربتالين ذريين ، وتتناسب شدة الطيف المنبعث (I) Intensity مع عدد الذرات

المتواجدة فى الحالة المثارة *N ، وبالتالي يمكن تحديد طاقة طيف الانبعاث من خلال القانون $I = KN^*$ حيث أن K هو ثابت كفاءة الانتقال بين المستويين.

فإذا فرضنا وجود نظام في حالة اتزان حراري system in thermal equilibrium فإن عدد الذرات المتواجدة في الحالة المثارة تتناسب مع العدد الكلي للذرات طبقا لتصنيف بولتزمان Boltzmann distribution ، ويمكن تمثل تصنيف بولتزمان بالقانون التالي

$$N^* = N\left(\frac{g_i}{g_0}\right)e^{-E_i/KT}$$

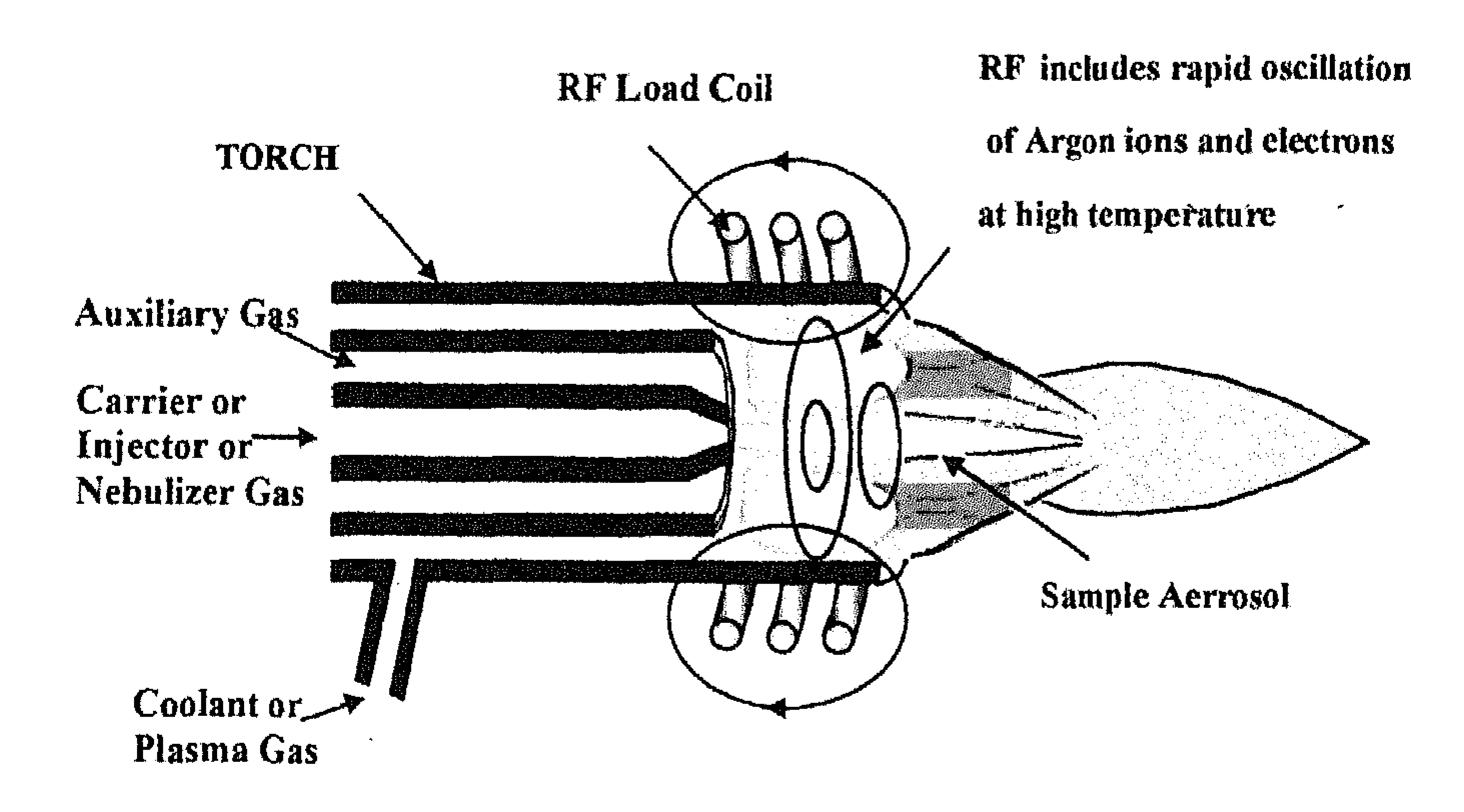
حيث أن g_i و g_0 قيم إحصائية لعدد مستويات الطاقة المكافئة للحالة المثارة والحالة الأرضية ، و E_i و E_0 طاقة المستوي المثار والمستوى الأرضي و K هو ثابت بولتزمان Boltzmann's constant $(1.3807 \times 10^{-23}$ J/k) وT هي درجة الحرارة بالكلفن ، ومن هذه القانون يمكننا استنتاج نقطتين:

- **الأولى** أن شدة الطيف المنبعث تزيد بزيادة درجة الحرارة .
- **الثانية** أن المستويات المثارة ذات الطاقة الأقل تحتوي على تعداد أكثر من الذرات المثارة من تلك المستويات ذات الطاقة الأعلى.

٤,٢ كيف تتولد البلازما ؟

يعمل مولد التردد الراديوي على تذبذب التيار المتردد داخل ملف التحميل المحيط بالمشعل محدثا مجال الكهربي ومغناطيسي عند فوهة المشعل والذي يؤدي بدوره إلى دوران غاز الأرجون بسرعة عالية داخل المشعل ، ثم يتم عمل شرارة Spark تؤدي إلى خروج الإلكترونات من ذرات الأرجون وتدور بسرعة عالية جدا بفعل المجال المغناطيسي (يسمي تأثير الطاقة المضافة للإلكترونات بفعل ملف التحميل بالحث المقترن Inductive Coupling) ، وتؤدي سرعة هذه الإلكترونات ذات الطاقة العالية إلى ارتطامها بذرات أرجون

أخري مما يؤدي إلى خروج إلكتروناتها وتستمر عملية تأين غاز الأرجون كتفاعل مسلسل حيث يتكسر غاز الأرجون في النهاية إلى ذرات وأيونات وإلكترونات الأرجون مكونة ما يعرف بتدفق الحث البلازمي المقترن inductively coupled plasma (ICP) discharge ذو الحرارة العالية جدا ١٠٠٠٠ كلفن ، أنظر الشكل التالي.



شكل٥٦ : شكل يوضح كيفية تولد البلازما بمطياف حث البلازما المقترن

إذا يمكننا تلخيص عمل مطياف الحث البلازمي في الخطوات التالية:

١) يمر غاز الأرجون بشكل دائري داخل المشعل.
٢) يتم تشغيل مولد التواتر الراديوي على ملف الحمل المحيط بفوهة المشعل.
٣) يتم إحداث شرارة تؤدي إلى خروج الإلكترونات من غاز الأرجون.
٤) تسرع هذه الإلكترونات بتأثير مجال التواتر الراديوي محدثة العديد من التصادمات بين الالكترونات وذرات الغاز مما يؤدي إلى تأين غاز الأرجون وتكون البلازما.

٥) تقوم وحدة إدخال العينة (المضخة والبخاخة وغرفة الرذاذ) بدفع ضباب العينة إلى داخل البلازما والتي تقوم بعمليات التجفيف والانحلال الذري والإثارة للعينة كما سيأتي شرحة تفصيليا فيما يلي.

٤،٣ ماهي مراحل تحول العينة إلي ذرات وأيونات مثارة داخل نطاقات تدفق الحث البلازمي المقترن Inductive Coupled Plasma Discharge ؟

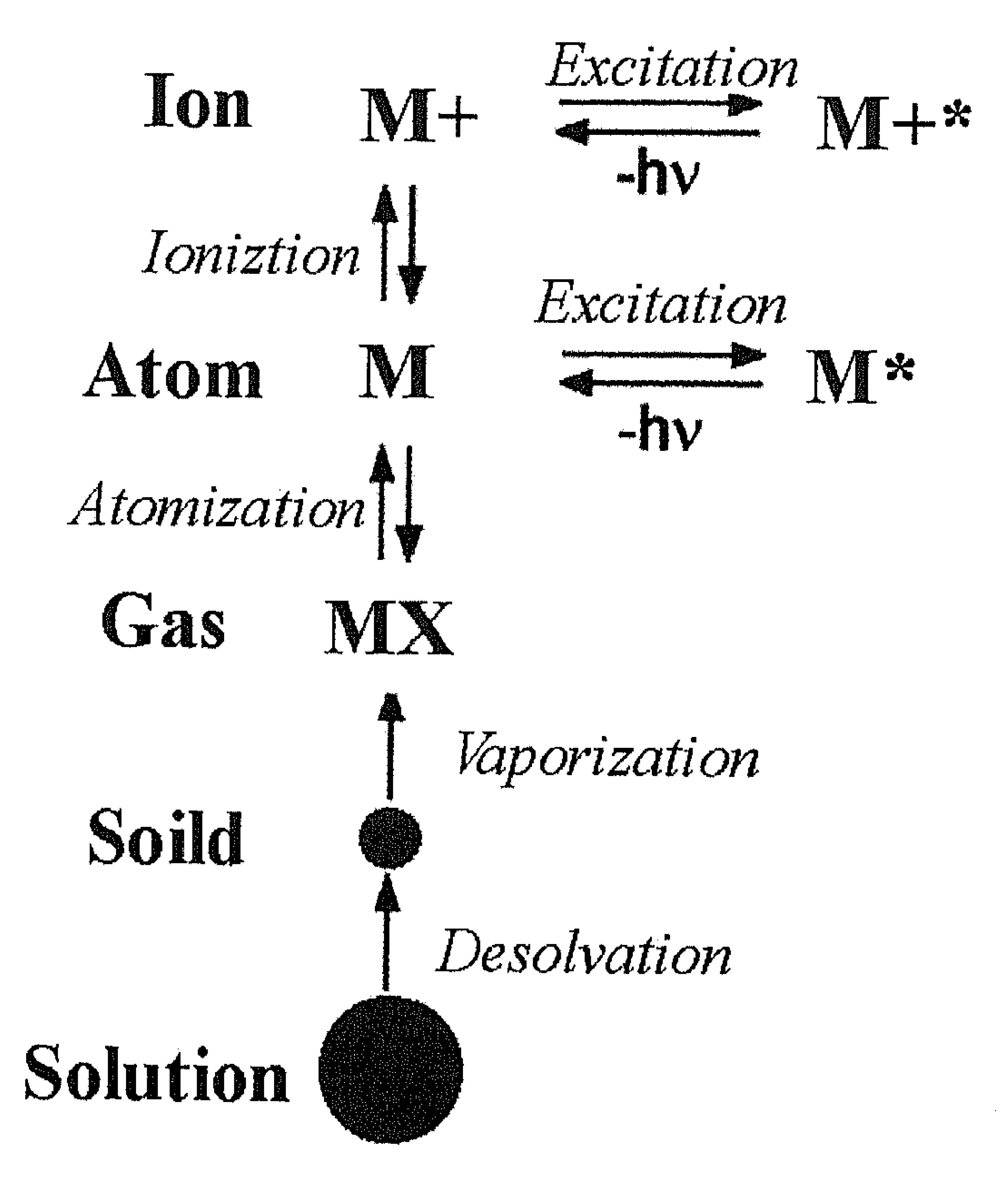
يتميز تدفق الحث البلازمي إلى أربعة نطاقات لكل منها درجة حرارته المختلفة ودوره المختلف في عملية القياس ، أنظر شكل ٥٨ :

<u>**النطاق الأول:**</u> ويطلق عليه حقل الحث (Induction Region (IR ، وهو من أكثر المناطق حرارة حيث تبلغ شدة حرارته ١٠،٠٠٠ كلفن ويتميز بلونه الأبيض وشكلها الحلقي toroidal shape حيث تنتقل طاقة الحث من ملف الحِمل إلى البلازما ، وتحدث في هذه المنطقة عملية تجفيف العينة Dissolvation حيث يتحول ضباب العينة إلى جسيمات ملحية مجهرية microscopic salt particles ، كما يطلق عليها أيضا منطقة الأرجون المستمر argon continuum .

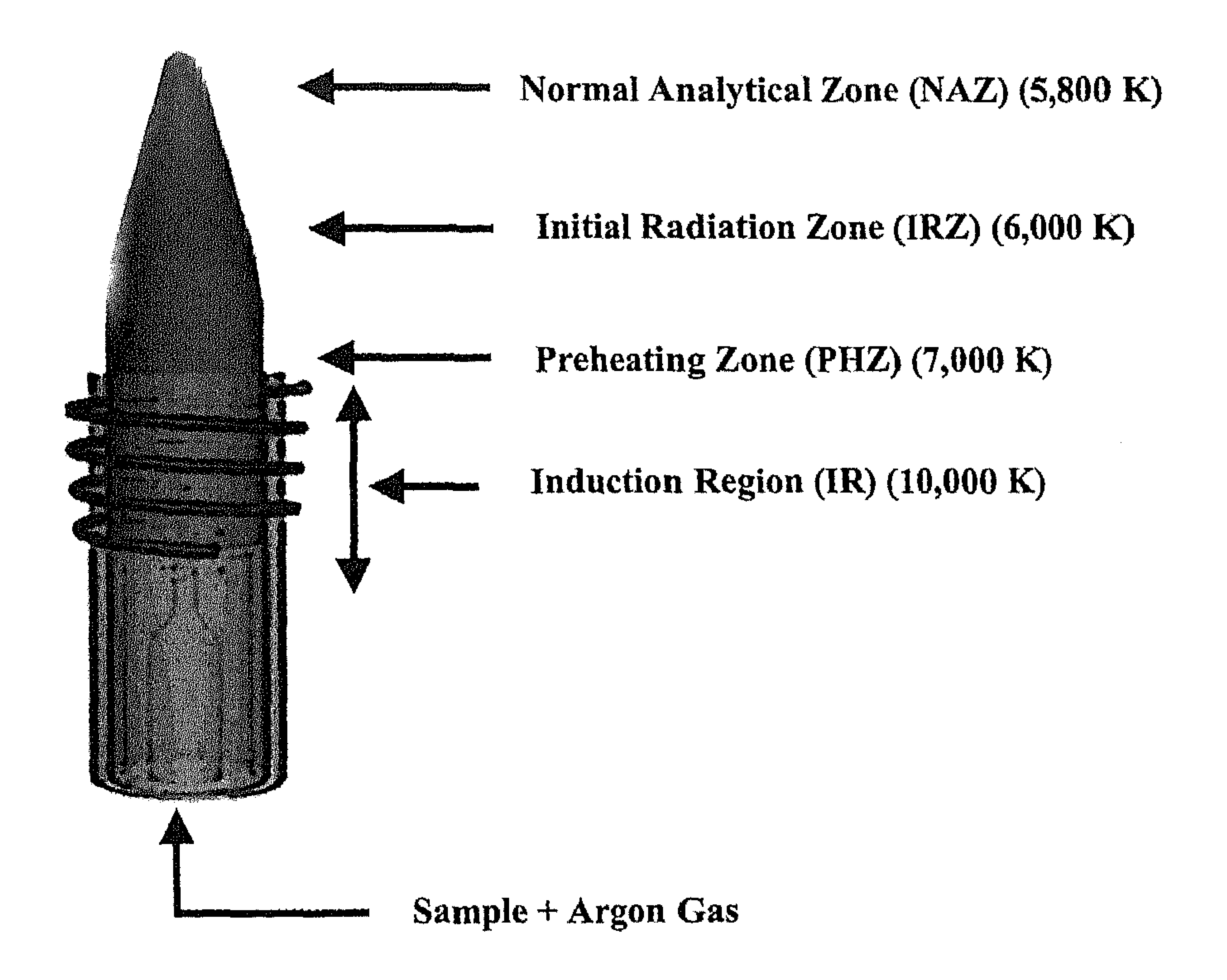
<u>**النطاق الثاني:**</u> ويطلق عليه نطاق التسخين (Preheating Zone (PHZ وهي من المناطق الحارة حيث تبلغ شدة حرارته ٧،٠٠٠ كلفن ، ويحدث به عمليتي التبخر Vaporization والانحلال الذري Atomization حيث تتحول الجسيمات الملحية المجهرية إلى غاز يحتوي على الجزيئات المكونة له ثم تنحل هذه الجزيئات إلى الذرات المكونة له.

النطاقين الثالث والربع : ويطلق عليهما نطاق الإشعاع الأولي Initial Radiation Zone (IRZ) والنطاق التحليلي القياسي Normal Analytical Zone (NAZ) ويحدث فيهما عمليتي الإثارة والتأين كما أنه يتم قياس الأطياف المنبعثة من نطاق التحليل NAZ.

ويوضح الشكلان التاليان النطاقات المختلفة في تدفق الحث البلازمي وعملية تحول العينة داخلها.



شكل٥٧ : شكل يوضح مراحل تحول العينة بمطياف حث البلازما المقترن



شكل٥٨: شكل نطاقات البلازما بمطياف حث البلازما المقترن

٤,٤ ماهي اتجاهات رؤية تدفق الحث البلازمي المقترن Inductive Coupled Plasma Discharge ؟

يتم رصد الانبعاثات الطيفية نتيجة الحث البلازمي المقترن من منطقتين ؛ <u>المنطقة الأولى للرصد</u> يطلق عليها الرصد النصف قطري أو الجانبي Radial View (Side-On) حيث يكون المشعل في وضع رأسي ويتم رصد نطاق التحليل من الجانب ، وتعتبر هذه التقنية هي الطريقة

التقليدية لرصد الأطياف المنبعثة وتتميز بقدرتها على تحليل العناصر ذات التركيز المرتفع إلا أنه يعيبها عدم قدرتها على تحليل العناصر ذات التركيزات المنخفضة جدا ، أما **المنطقة الثانية للرصد** فيطلق الرصد المحوري أو الطرفي Axial View (End-On) حيث يكون المشعل في وضع أفقي ويتم رصد نطاق التحليل من الطرف ، وقد أدخلت هذه التقنية في بداية التسعينات وقد أدت ألي طفرة كبيرة في قدرة الأجهزة على تحليل التركيزات المنخفضة جدا إلا أنها تتطلب تخفيف العينات ذات التركيز الأعلى.

وحديثا ظهر جيل جديد من أجهزة مطياف حث البلازما تستخدم التقنيتين معا مما يتيح لمستخدم الجهاز الاختيار ما بين الطريقتين طبقا لنوع وتركيز العينات.

٥ المهارات الفنية المتعلقة بالقياسات الكمية والكيفية لمطياف الحث البلازمي المقترن

توجد عدة عوامل يتوجب على المحلل أن يأخذها في الاعتبار من أجل الحصول على النتائج بدقة عالية وتشمل اختيار الطول الموجي المناسب وطريقة تحضير العينية وتقليل التداخلات الطيفية وتحديد حد القياس للطريقة.

٥,١ اختيار الطول الموجي الملائم

يعتمد اختيار الطول الموجي الخطي الملائم لعملية القياس على حساسيته Sensitivity، وخلوه من الأطياف الموجية المتداخلة معه freedom from interference ، وتكون أولوية الاختيار لخلو الطول الموجي من الأطياف المتداخلة ، وتنشأ هذه الأطياف المتداخلة نتيجة للانبعاثات الطيفية للعديد من الذرات والأيونات المثارة ، فعلى سبيل المثال في عينة تحتوي على عنصري النيكل والحديد نجد أن الطيف الذري للنيكل عند ٣٤٩،٣٠ نانوميتر يتداخل مع الطيف الذري للحديد عند ٣٤٩،٠٦ نانوميتر.

وتعد أسهل طريقة لاختيار الطيف المناسب هو الحصول على طيف الانبعاث لعينة ما ثم مقارنة الأطياف الذرية المختلفة لاختيار أشدها وأبعدها عن الأطياف الأخرى القريبة.

٥,٢ تحضير العينة

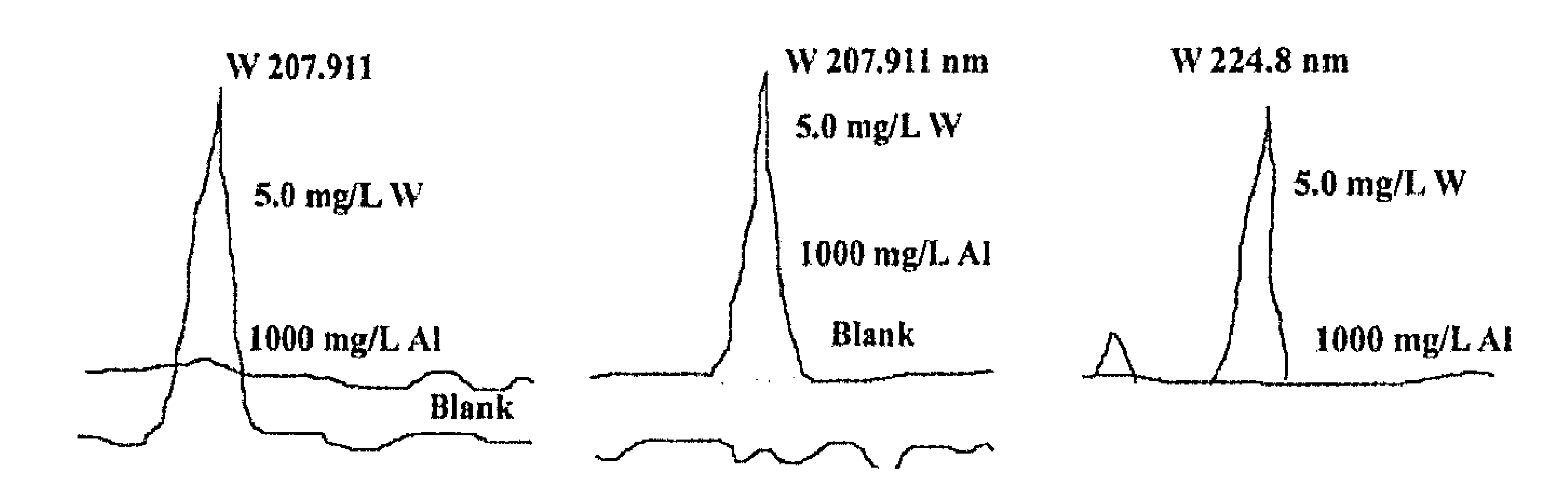
يعتبر التحضير المناسب للعينة من أهم العوامل للحصول على نتيجة معبرة ، وتختلف طرق حضير العينة طبقا لنوع العينة ولنوع العنصر المراد قياسه ، فالعينات المائية قد تعالج فقط بالتخفيف Dilution والتحميض Acidification ، اما العينات العضوية فقد تستلزم عمليات هضم Digestion قبل القياس ، وكذلك الحال في العينات الصلبة التي تستلزم معالجتها عن طريق الهضم Digestion أو الانصهار Fusion.

٥,٣ تقليل التداخلات الطيفية

تؤدي التداخلات الطيفية إلى عدم دقة النتائج من خلال عدة أشكال ومؤثرات :

١) **<u>تحرك بسيط في الخلفية Simple Background Shift</u>**

ويتميز هذا التحرك بأنه يكون ثابت نوعا ما خلال مدى معين لأعلى أو لأسفل ، فعلى سبيل المثال إذا فرضنا فى عينة ما تحتوي على تركيز للألومينيوم ١٠٠٠ ملجم/ليتر وتحتوي أيضا على عنصر التنجستن بتركيز ٥ ملجم/ليتر فإن عنصر الألمونيوم سيؤدي حين ذلك إلى طيف مستمر يزيد من ارتفاع الخلفية مما يؤثر على قياس التنجستن كما هو موضح بالشكل التالي ، وللتخلص من هذا التأثير يوجد حلان ؛ إما أن يتم حساب شدة الانبعاث المستمر لعنصر الألمونيوم ومن ثم طرحها من قياس شدة عنصر التنجستن ، أو أن يتم اختيار طيف موجي آخر لعنصر التنجستن بعيد عن الألمونيوم.



شكل٥٩: شكل تحرك الخلفية في مطياف حث البلازما المقترن

٢) التحرك المائل للخلفية Sloping Background Shift

يظهر التحرك المائل للخلفية بسبب توسع في طيف ذري أو أيوني كثيف بسبب زيادة تركيز هذا العنصر أو بسبب وجود مجال كهربي في البلازما وهو ما يعرف بالتوسع الشديد Stark broadening ، وقد تتواجد هذه الظاهرة أيضا إذا كانت البلازما غير معزولة تماما عن المحيط الخارجي مما يؤدي إلى تأين بعض الجزيئيات من الهواء ، ولتصحيح هذه الظاهرة تؤخذ نقطتين لحساب الخلفية ويتم طرحها من العنصر المراد قياسه.

٣) تراكب الأطياف الموجية Direct Spectral Overlap

يظهر تراكب الأطياف الموجية نتيجة قصور في عمل موحدات اللون Monochromators أو فاصلات الالوان Polychromators ، إلا أن الأجهزة الحديثة عالية الكفاءة وقدرة الفصل أدت إلى التغلب على هذه الظاهرة.

٥,٤ حد القياس للطريقة Method Detection limit (MDL)

من المعلوم أنه لا يستطيع أحد أن يقيس عينة ما إذا كان تركيز المادة فيها أقل من الحد الأدنى للقياس ، ولكن السؤال هنا ما هو الحد الأدنى الحقيقي للقياس؟ وكيف يمكن إيجاده بطريقة صحيحة؟.

يمكن تعريف الحد القياس للطريقة Method Detection Limit (MDL) طبقا لتعريف وكالة الحماية البيئية الأمريكية Environmental Protection Agency (EPA) بانه أقل تركيز يمكن تقديره بنسبة ثقة ٩٩% بشرط أن يكون هذا التركيز أكبر من الصفر.

ويعتمد حد قياس الطريقة على عوامل كثيرة مثل دقة الجهاز والكيماويات والطريقة المستخدمة وطبيعة العينات وطريقة تحضيرها ....الخ. وهي تختلف عن حد القياس الألي Instrument Detection Limit (IDL) التي يضعها مصنعون الأجهزة التحليلية لتقدير أقل تركيز يمكن للجهاز تقديره في الظروف المُثلى نظراً لاختلاف طبيعة العينة وكمية الملوثات التي توجد في قالب العينة sample matrix وبالتالي فإن حد القياس الآلي يفيد في مقارنة طرق التحليل باستخدام أجهزة متنوعة. ، ويمكن حساب حد القياس للطريقة عن طريق تحليل عينة ما لعدد كبير من المرات (غالبا يستخدم تحليل الفارغ Blank لعدد سبعة ٧ مرات متتالية) ثم يحسب حد القياس بحاصل ضرب الانحراف معياري في اختبار-تي للطالب

MDL= Standard deviation * Student's t-test

أما الحد الأعلى للقياس فيكون $١٠^{٤}$ - $١٠^{٦}$ مرة من حد قياس الطريقة ، فإذا فرضنا مثلا أن حد القياس للطريقة لعنصر ما هو ٠,٠٠٠٤ ملغم/ليتر فيمكن تقدير الحد الأعلى له بضرب القيمة في $١٠^{٥}$ أي ٤٠ ملجم/ليتر ويسمي المدى ما بين الحدين الأدنى والأعلى بالمدى الديناميكي الخطي Linear dynamic Range (LDR) ، ويلاحظ أنه من أجل الحصول على

دقة قياس عالية يفضل أن لا يقل تركيز العنصر في العينة عن ١٠٠ ضعف الحد الادنى للقياس.

٥,٥ ماهي العناصر التي لا يمكن قياسها بواسطة مطياف حث البلازما المقترن ؟

لا يستخدم مطياف الحث البلازمي المقترن لقياس العناصر التي تكون البلازما او تتواجد في الغلاف الجوي المحيط بالبلازما ، وبالتالي عناصر الأرجون والاكسجين والهيدروجين والكربون والنيتروجين لا يمكن قياسها ، أيضا لا يمكن لمطياف الحث البلازمي المقترن ان يقيس الهالوجينات Halogens مثل البروميد والكلوريد والفلوريد والأيوديد حيث أنها تطلب طاقة عالية جد لإثارة الإلكترونات ، كما لا يستطيع مطياف الحث البلازمي المقترن أن يقيس تلك العناصر المشعة القصيرة العمر.

الخلاصة

- يتميز مطياف حث البلازما عن المطياف اللهبي بقوة وشدة الانبعاثية الذرية والتي تعتمد على إثارة جميع الذرات الموجودة في العينة بمصدر شديد الحرارة يسمي البلازما حيث تصل درجته إلى ما يقرب من ١٠،٠٠٠ درجة كلفن حرارية وعندما تعود هذه الذرات إلى حالتها الغير مثارة تصدر أطيافا ضوئية خطية طبقا لنوع وكثافة العناصر الموجودة بها.
- يتكون مطياف حث البلازما المقترن من مجموعة من المكونات المسئولة عن ضخ العينة وأخري مسؤولة عن توليد البلازما وتشمل هذه المكونات وحدة إدخال العينة

ومولد التردد الراديوي ومصدر الإثارة ومحدد الطول الموجي والكاشف ومعالج الإشارة.

- وحدة إدخال العينة هي الوحدة المسئولة عن سحب العينة وضخها إلى مصدر التحلل الذري والإثارة الإلكترونية وتتكون من المضخة والبخاخة وغرفة الرذاذ ، كما توجد وحدات أخري غير تقليدية لضخ العينات عند الرغبة في قياس بعض العناصر التي لا يجدي معها الطريقة التقليدية.
- وحدة الانبعاث الذري هي الوحدة المسئولة عن تكون البلازما ويحدث فيها عمليات التبخير والانحلال الذري والإثارة والانبعاث الطيفي ، وتتكون هذه الوحدة من المشعل ومولد التردد الراديوي.
- عندما يمر غاز الأرجون بشكل دائري داخل المشعل وفي نفس الوقت يتم تشغيل مولد التردد الراديوي على ملف الحمل المحيط بفوهة المشعل ثم يتم إحداث شرارة تؤدي إلى خروج الإلكترونات من غاز الأرجون وتسرع هذه الإلكترونات بتأثير مجال التواتر الراديوي محدثة العديد من التصادمات بين الالكترونات وذرات الغاز مما يؤدي إلى تأين غاز الأرجون وتكون البلازما بعد ذلك تقوم وحدة إدخال العينة (المضخة والبخاخة وغرفة الرذاذ) بدفع ضباب العينة إلى داخل البلازما والتي تقوم بعمليات التجفيف والانحلال الذري والإثارة ومن ثم الانبعاث الطيفي.
- يمكن رؤية ورصد تدفق الانبعاثات الطيفية من الحث البلازمي المقترن من منطقتين ؛ المنطقة الأولى هي الرصد النصف قطري أو الجانبي Radial View (Side-On) حيث يكون المشعل في وضع رأسي ويتم رصد نطاق التحليل من الجانب لتحليل العناصر ذات التركيز المرتفع ، أما المنطقة الثانية فهي الرصد المحوري أو الطرفي Axial View (End-On) حيث يكون المشعل في وضع أفقي ويتم رصد نطاق التحليل من الطرف لتحليل التركيزات المنخفضة جدا إلا أنها تتطلب تخفيف العينات ذات التركيز الأعلى.

- يعتمد اختيار الطول الموجي الخطي الملائم لعملية القياس على حساسيته ، وخلوه من الأطياف الموجية المتداخلة معه ، وتكون أولوية الاختيار لخلو الطول الموجي من الأطياف المتداخلة.
- يمكن تعريف الحد القياس للطريقة (MDL) طبقا لتعريف وكالة الحماية البيئية الأمريكية (EPA) بانه أقل تركيز يمكن تقديره بنسبة ثقة ٩٩% حيث أن هذا التركيز أكبر من الصفر.
- ويمكن حساب حد القياس للطريقة عن طريق تحليل عينة ما لعدد كبير من المرات ثم يحسب حد القياس بحاصل ضرب الانحراف معياري في اختبار-تي للطالب.

الباب الرابع

الأجهزة المعتمدة على الانبعاث الطيفي

الفصل الثالث

أجهزة الانبعاث الذري

(٣) مطياف ميكروويف البلازما

Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES)

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- تطبيقات وقصور مطياف ميكروويف البلازما.
- مكونات مطياف ميكروويف البلازما.
- كيفية عمل مطياف ميكروويف البلازما.
- كيفية تولد البلازما بمطياف ميكروويف البلازما.

٢ نظره عامة على مطياف ميكروويف البلازما

يشبه مطياف ميكروويف البلازما إلى حد كبير مطياف حث البلازما المقترن ، ويعتبر من أحدث تقنيات الانبعاث الذري ويتميز عن مطياف الامتصاص الذري اللهبي من حيث الكفاءة والإنتاجية وسهولة الاستخدام وقلة التكلفة إلا أنه مازال أقل من مطياف حث البلازما من حيث كفاءة التحليل والحد الأدنى لقياس العناصر وعدد العناصر التي يمكن قياسها في العينة الواحدة نظرا لأن درجة الحرارة في مطياف الحث البلازمي المقترن تصل إلى ١٠،٠٠٠ كلفن إلا أنها لا تتعدى ٥،٠٠٠ كلفن فقط في مطياف ميكروويف البلازما .

٢،١ ما هي أهم استخدامات وتطبيقات مطياف ميكروويف البلازما؟

يستخدم مطياف ميكروويف البلازما للتقدير الكمي والكيفي التلقائي للعديد من فلزات الجدول الدوري في العينات المائية والبيولوجية والغذائية بالإضافة إلى العينات البيئية ومخلفات العناصر وملوثات الهواء وغيرها ، ولا تحتاج معظم العينات السائلة إلى معالجة إلا أن العينات الصلبة تحتاج إلى هضم digestion أو استخلاص solvent extraction أو صهر fusion كما تحتاج العينات الغازية إلى إذابتها في وسط مناسب.

٢،٢ ماهي أهم نقاط قصور مطياف ميكروويف البلازما ؟

تعد نقاط قصور مطياف ميكروويف البلازما العامة هي نفس نقاط قصور مطياف حث البلازما المقترن حيث أنه لا يمكنه تقدير المعادن المتطايرة والهالوجينات والكربون بالإضافة إلى عدم إعطاءه معلومات عن عدد التأكسد للفلزات وكذلك طبيعة المركب.

٣ كيف يعمل مطياف ميكروويف البلازما؟

٣,١ المبادئ الأساسية لعمل مطياف ميكروويف البلازما

كما ذكرنا مسبقا أن الانبعاث الذري يحدث عندما يعود الكترون التكافؤ من أوربتال ذري ذو مستوي طاقة عال إلى آخر ذو مستوي طاقة منخفض لذلك يتكون طيف الانبعاث من مجموعة من الخطوط الطيفية عند أطوال موجية تمثل الفروق بين طاقة أوربتالين ذريين ، وتتناسب شدة الطيف المنبعث Intensity (I) مع عدد الذرات المتواجدة في الحالة المثارة حيث أن شدة الطيف المنبعث تزيد بزيادة درجة الحرارة .

٣,٢ ماهي المكونات الأساسية لمطياف ميكروويف البلازما ؟

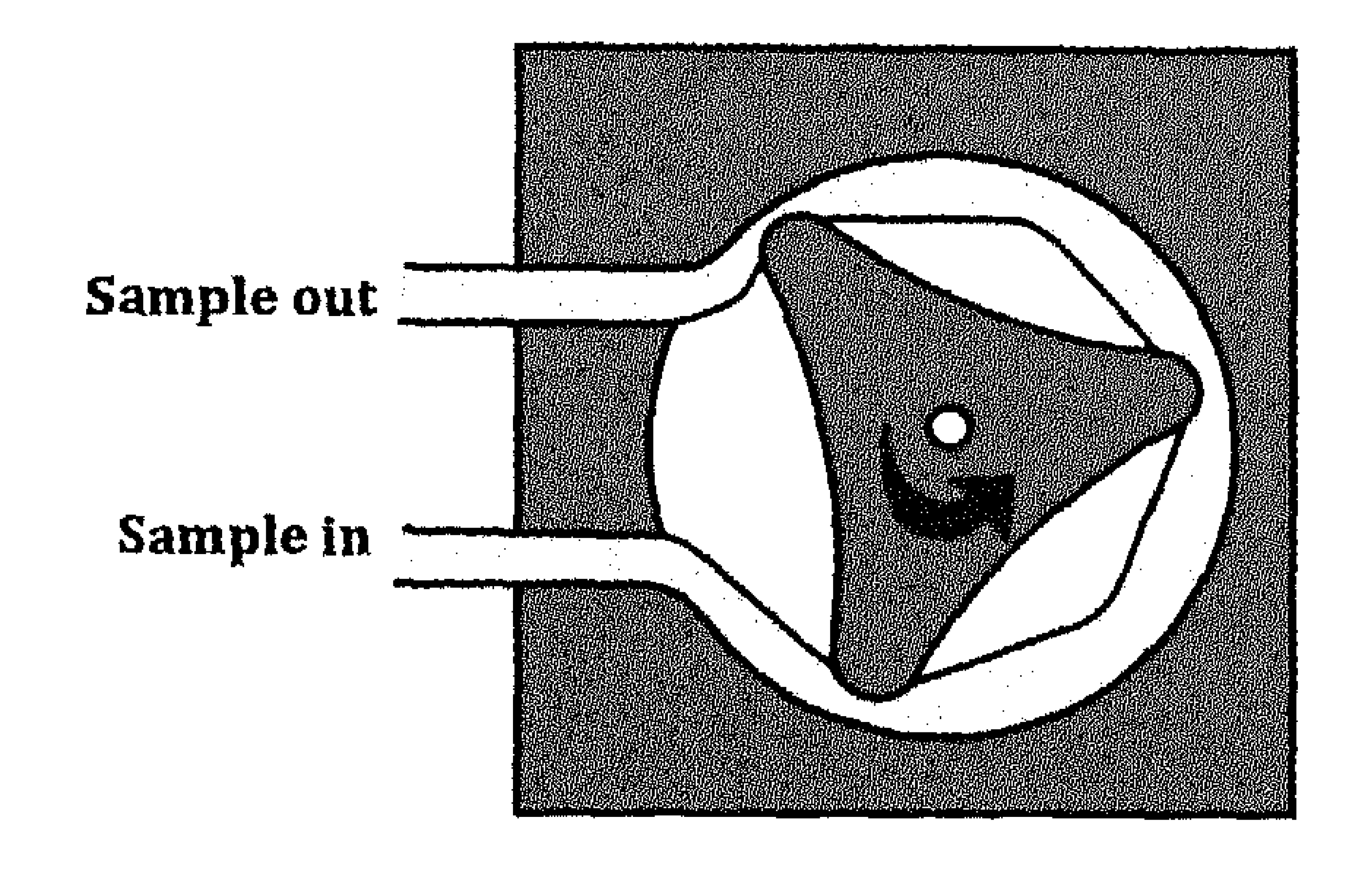
تتشابه مكونات مطياف ميكروويف البلازما إلى حد كبير مكونات مطياف حث البلازما المقترن حيث يشمل مجموعة المكونات المسئولة عن ضخ العينة وأخري مسؤولة عن توليد البلازما وتشمل هذه المكونات وحدة إدخال العينة Sample Introduction ومولد البلازما ومحدد الطول الموجي Wavelength Selector والكاشف Detector ومعالج الإشارة Signal Processor .

٣,٢,١ وحدة إدخال العينة Sample Introduction

هي الوحدة المسئولة عند سحب العينة وضخها إلى مصدر التحلل الذري والإثارة الإلكترونية وتتكون من المضخة Pump والبخاخة Nebulizer وغرفة الرذاذ Spry Chamber .

المضخة Pumps

هي الوحدة المسئولة عن سحب السائل من العينة وتوصيله إلى البخاخة بسرعة تدفق السائل ثابته إلى البخاخة وتعتبر المضخات التمعُّجية (الماصّة) Peristaltic pumps هي المضخات المفضلة وتتكون من مجموعة من البكرات تقوم بدفع السائل داخل أنبوب مطاطي من العينة وحتي البخاخة وتتميز بعدم تفاعلها مع العينة ولزيادة عمر الأنبوب المطاطي يفضل إنهاء الضغط عليه في حالة عدم تشغيل الجهاز ، انظر الشكل التالي



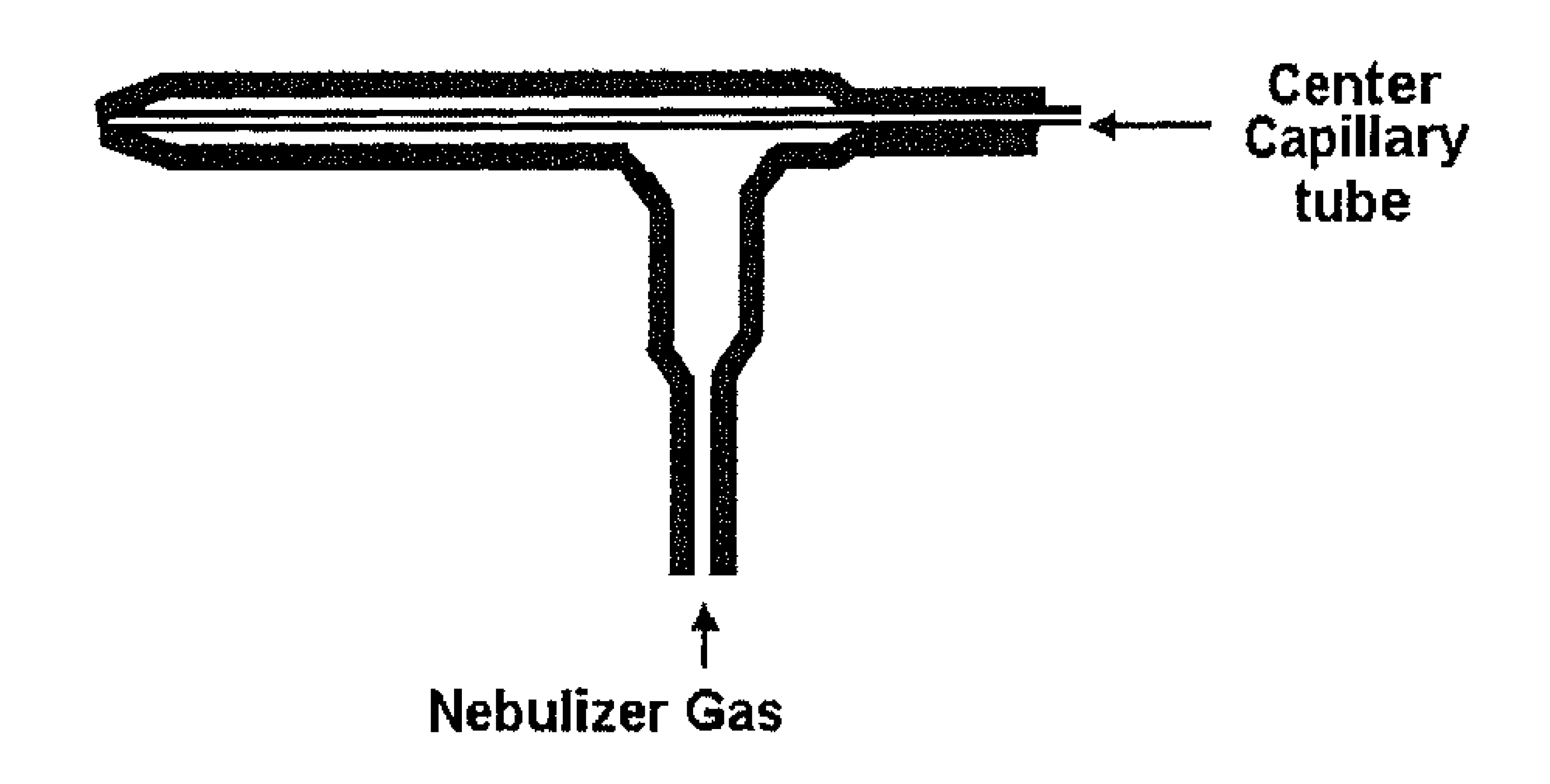
شكل٦٠ : شكل المضخة التمعجية لمطياف ميكروويف البلازما

البخاخة Nebulizer

بعد وصول السائل عن طريق المضخة التمعجية تقوم البخاخة بتحويل السائل إلى رذاذ داخل غرفة الرذاذ حيث يقوم غاز النيتروجين بحمل القطيرات الصغيرة المتكونة إلى البلازما بينما تتجمع القطيرات الكبيرة التي لا يستطيع الغاز حملها وتُصرف عن طريق أنبوب الطرف المتصل بغرفة الرذاذ.

وتستخدم البخاخات الهوائية Pneumatic التي تعتمد على تدفق عالي السرعة لغاز النيتروجين ينتج عنه تكون الرذاذ الضبابي وتنقسم إلى عدة انواع ولكن أكثرها استخداما هي

البخاخة المتراكزة Concentric Nebulizer وتكون من أنبوبتين متحدتي المركز من الزجاج يمر في الخارجية منها غاز النيتروجين بينما يمر في الأنبوبة الشعرية الداخلية العينة السائلة ويتم ضخ العينة علي هيئة رذاذ ضبابي من فوهة البخاخة ، ويوضح الشكل التالي تركيب البخاخة المتراكزة.

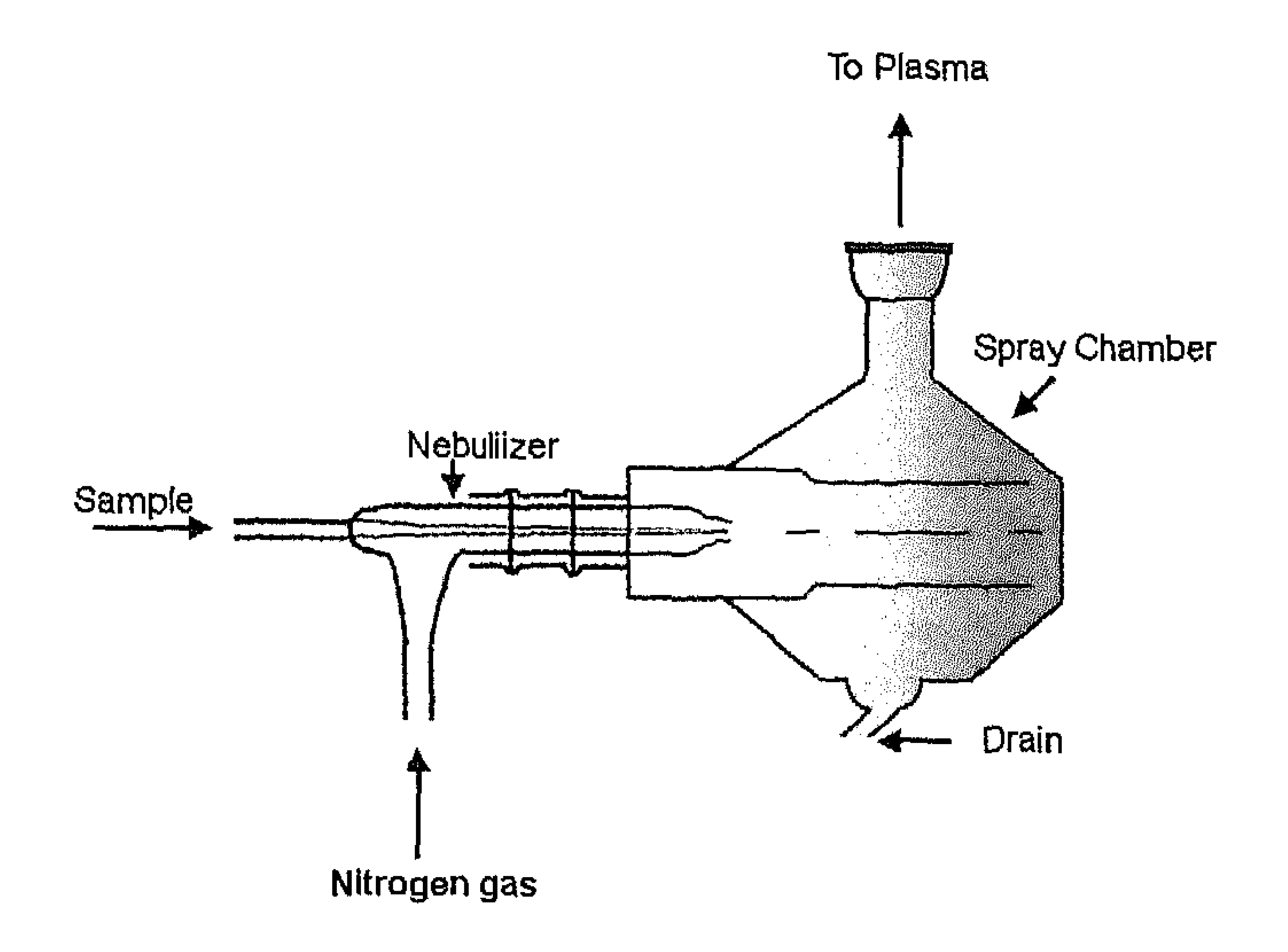


شكل٦١: شكل البخاخة لمطياف ميكروويف البلازما

غرفة الرذاذ Spray Chamber

كما هو موضح بالشكل التالي فإن البخاخة تضخ الرذاذ داخل غرفة الرذاذ حيث أن لهذه الغرفة وظيفتين أساسيين:

- **الوظيفة الأول:** التخلص من القطرات الكبيرة المتكونة حيث يسمح فقط لتلك القطرات التي يبلغ حجمها ١٠ ميكروميتر أو أقل الوصول إلى البلازما بينما تلك القطرات الأكبر تتجمع في أسفل غرفة الرذاذ وتخرج من خلال فتحة الصرف.
- **الوظيفة الثانية:** تنعيم نبضات الضباب المتكون عن طريق البخاخة بحيث يكون أكثر انسيابية ، وجدير بالذكر أنه حوالي ١-٥% من العينة المضخوخة من البخاخة تذهب إلى البلازما بينما باقي العينة المتمثل في ٩٥-٩٩% تتجمع في أسفل غرفة الرذاذ وتخرج من خلال فتحة الصرف ، أنظر الشكل التالي.



شكل٦٢: شكل تراكب البخاخة مع غرفة الغاز لمطياف ميكروويف البلازما

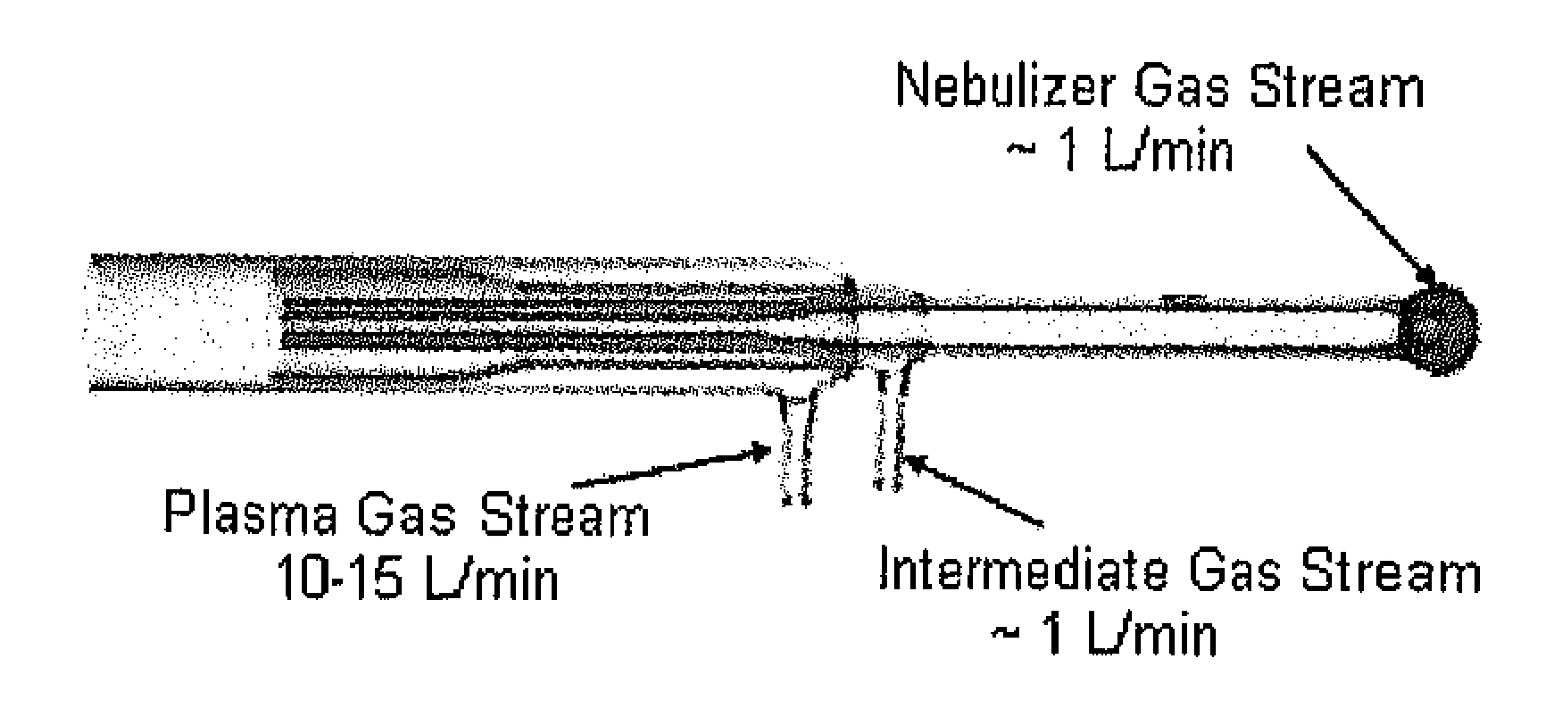
٢،٢،٣ المشعل Torch

يتكون المشعل كما هو موضح بالشكل من ثلاث أنابيب من مادة الكوارتز تكون متحدة المركز ، وتكون المسافة بين الأنبوبتين الخارجتين ضيقة جدا مما يسمح باندفاع غاز النيتروجين بسرعة عالية ويطلق عليه تدفق البلازما Plasma flow ووظيفة هذا الغاز هو الحفاظ على جسم المشعل من درجة البلازما العالية التي تقترب من خمسة آلاف درجة مئوية ويكون تدفق الغاز فيه من ٨-١٥ ليتر في الدقيقة.

أما في الغرفة الوسطية فيكون تدفق غاز النيتروجين فيها حوالي ١ ليتر في الدقيقة ووظيفة تدفق غاز النيتروجين في هذه الغرفة أنه يجعل شعلة البلازما بعيدة عن فوهتي الأنبوبة الداخلية والوسطية ويجعل تدفق بخاخ العينة أيسر ، ويطلق على هذا الغاز اسم التدفق المساعد Auxiliary.

أما في الأنبوب الداخلي فيقوم غاز النيتروجين بحمل بخاخ العينة عبرها ويقوم بدفعة عبر البلازما وعلي الرغم من أن تدفق الغاز لا يتعدى الواحد ليتر في الدقيقة إلا نظرا لضيق فتحة الأنبوب الداخلي فإن قوة الاندفاع تكون كبيرة ويطلق على هذا الغاز اسم تدفق البلازما Plasma flow.

ويوجد نوعان للمشعل النوع التقليدي Classic Torch و نوع قابل للفك Demountable Torch ويتميز الأخير بإمكانية تغيير الجزء الداخلي بآخر مقاوم لحمض الفلوريك Hydrofluoric acid (HF) كما أنه لا يستلزم تغيير المشعل بأكمله حالة خراب أي جزء منه.



شكل٦٣: شكل المشعل لمطياف ميكروويف البلازما

٣،٢،٣ مولد الميكروويف Microwave Generator

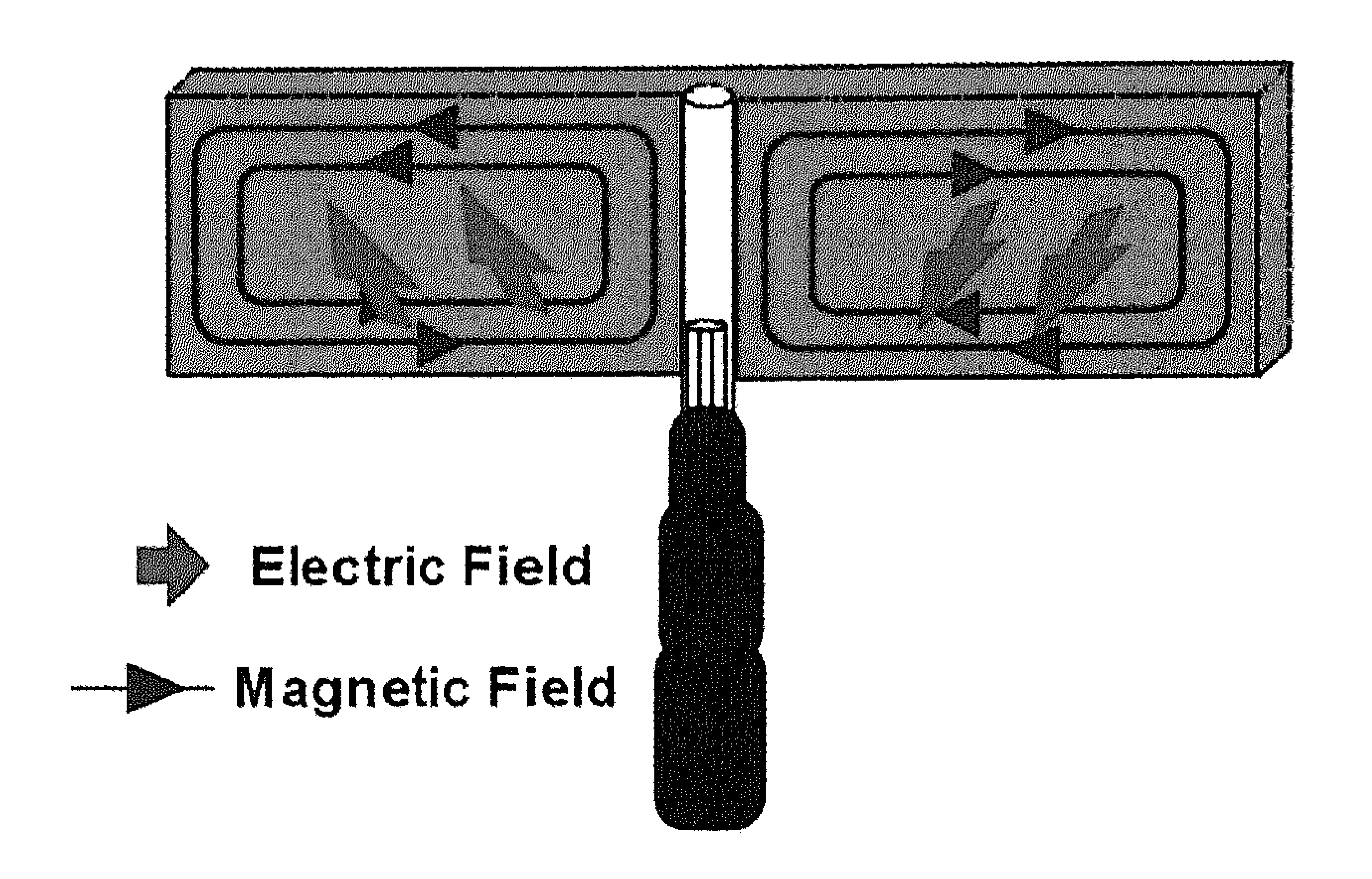
يعتبر مولد الميكروويف مصدر الطاقة المولدة لإنتاج واستمرار البلازما وسوف يتم شرح عمله تفصيليا بعد قليل.

٤، ٢، ٣ موحدات الطوال الموجي والكواشف Monochromators and detectors

يعتمد مطياف ميكروويف البلازما على إثارة العديد من الذرات في نفس الوقت باستخدام البلازما وبالتالي يحدث إشعاع للعديد من الأطياف الموجية في نفس الوقت أيضا أي أن اطيف المنبعث يكون متعدد الألوان Polychromatic لذلك يستوجب فصله إلى أطوال موجية منفصلة من أجل رصده لذا استخدم فاصل الألوان Polychromator وهو جهاز يتكون من شبكة حيود diffraction grating والعديد من فتحات الخروج المنفصلة exit slit وتستخدم نوعية خاصة من الكواشف تقوم بعملية الرصد التلقائي للأطوال الموجية المطلوبة مثل كواشف حقن الشحنة وكواشف نقل الشحنة وكواشف نقل الشحنة المجزأة وقد تم شرحهم تفصيليا سابقا.

٤ كيف يعمل مطياف ميكروويف البلازما Microwave Plasma

يعمل مولد البلازما على تذبذب التيار المتردد حول بالمشعل محدثا مجال الكهربي ومغناطيسي عند فوهة المشعل والذي يؤدي بدوره إلى دوران غاز النيتروجين بسرعة عالية داخل المشعل ، ثم يتم عمل شرارة Spark تؤدي إلى خروج الإلكترونات من ذرات النيتروجين وتدور بسرعة عالية جدا بفعل المجال المغناطيسي الناتج من موجات الميكروويف ، وتؤدي سرعة هذه الإلكترونات ذات الطاقة العالية إلى ارتطامها بذرات نيتروجين أخري مما يؤدي إلى خروج إلكتروناتها وتستمر عملية تأين غاز النيتروجين كتفاعل مسلسل حيث يتكسر غاز النيتروجين في النهاية إلى ذرات وأيونات وإلكترونات مكونة للبلازما ذات حرارة العالية تصل إلى ٥٠٠٠ كلفن ، أنظر الشكل التالي.



شكل٦٤ : شكل يوضح كيفية تولد البلازما داخل المشعل في مطياف ميكروويف البلازما

وتحدث عمليات التجفيف و والتبخر والانحلال الذري والإثارة والتأين داخل بلازما النيتروجين مشابهة تماما لتلك العمليات التي تحدث داخل مطياف حث البلازما المقترن.

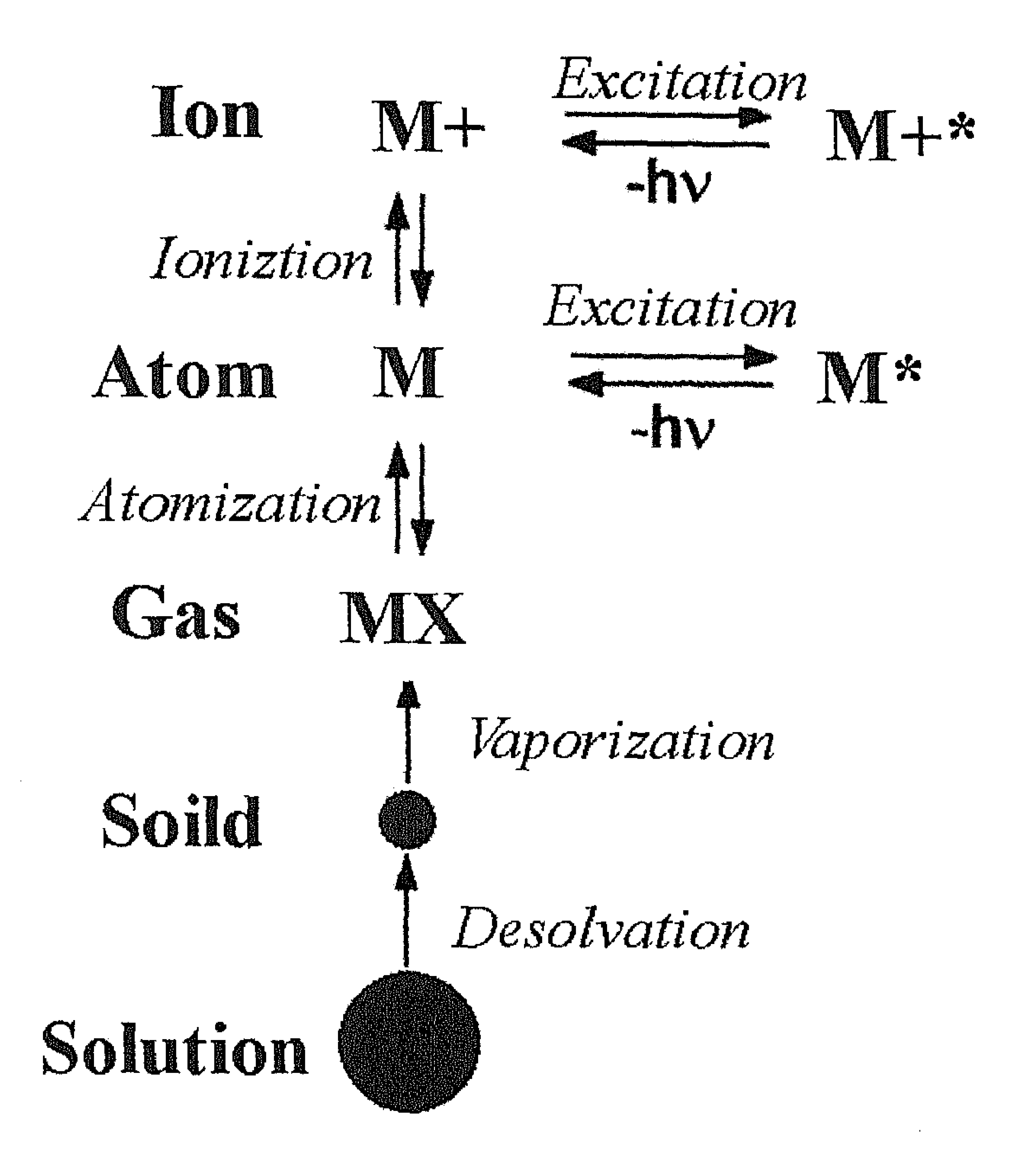
<u>**عملية تجفيف (Dissolvation):**</u> يتحول فيها ضباب العينة إلى جسيمات ملحية مجهرية microscopic salt particles .

<u>**عملية التبخر Vaporization:**</u> تتحول فيها الجسيمات الملحية المجهرية إلى غاز يحتوي على الجزيئات المكونة له .

<u>**عملية الانحلال الذري Atomization:**</u> حيث تنحل هذه الجزيئات إلى الذرات المكونة له.

<u>**عمليتي الإثارة والتأين:**</u> وهي آخر العمليات يليها عملية الانبعاث الطيفي حيث يتم بعدها رصد الأطوال الموجية المنبعثة.

ويوضح الشكل التالي العمليات السابق شرحها.



شكل٦٥ : شكل يوضح عمليات التجفيف و والتبخر والانحلال الذري والإثارة والتأين داخل مطياف ميكروويف البلازما

الخلاصة

- يشبه مطياف ميكروويف البلازما إلى حد كبير مطياف حث البلازما المقترن ، ويعتبر من أحدث تقنيات الانبعاث الذري ويتميز عن مطياف الامتصاص الذري اللهبي من حيث الكفاءة والإنتاجية وسهولة الاستخدام وقلة التكلفة إلا أنه مازال أقل من مطياف حث البلازما من حيث كفاءة التحليل والحد الأدنى لقياس العناصر وعدد العناصر التي يمكن قياسها في العينة الواحدة.

- يشمل مطياف ميكروويف البلازما على مجموعة من المكونات المسئولة عن ضخ العينة وأخري مسؤولة عن توليد البلازما وتشمل هذه المكونات وحدة إدخال العينة ومولد البلازما ومحدد الطول الموجي والكاشف ومعالج الإشارة.
- يعمل مولد البلازما على تذبذب التيار المتردد حول بالمشعل محدثا مجال الكهربي ومغناطيسي عند فوهة المشعل والذي يؤدي بدوره إلى دوران غاز النيتروجين بسرعة عالية داخل المشعل ، ثم يتم عمل شرارة تؤدي إلى خروج الإلكترونات من ذرات النيتروجين وتدور بسرعة عالية جدا بفعل المجال المغناطيسي الناتج من موجات الميكروويف ، وتؤدي سرعة هذه الإلكترونات ذات الطاقة العالية إلى ارتطامها بذرات نيتروجين أخري مما يؤدي إلى خروج إلكتروناتها وتستمر عملية تأين غاز النيتروجين كتفاعل مسلسل حيث يتكسر غاز النيتروجين في النهاية إلى ذرات وأيونات وإلكترونات مكونة للبلازما.

الباب الرابع

الأجهزة المعتمدة على الانبعاث الطيفي

الفصل الثالث

أجهزة الانبعاث الذري

(٤) مطياف حث البلازما المقترن الكتلي

Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS)

١ الهدف من هذا الفصل

بعد انتهائك من هذا الفصل سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- تطبيقات وقصور مطياف حث البلازما الكتلي.
- مكونات مطياف حث البلازما الكتلي.
- كيفية عمل مطياف حث البلازما الكتلي.
- العوامل المؤثرة على جودة القياس في مطياف حث البلازما المقترن الكتلي.

٢ نظره عامة على مطياف حث البلازما المقترن الكتلي

يتكون مطياف حث البلازما المقترن الكتلي من جزئين ، الجزء الأول هو مطياف حث البلازما المقترن وهو مصدر أيوني شديد الحرارة يقوم بتبخير وتجفيف رذاذ العينة ثم حلّها ذرّيا ، أما الجزء الثاني فهو مطياف الكتلة وهو مطياف ماسح رباعي الأقطاب quadrupole scanning spectrometer بإمكانه قياس الكتل من ٧ وحتي ٢٥٠ وحدة الكتل ذرية[1] Atomic mass unit (amu) .

١،٢ ما هي مميزات وتطبيقات مطياف حث البلازما المقترن الكتلي ؟

يتميز مطياف حث البلازما الكتلي بالعديد من المميزات التي تجعله يتربع على عرش قائمة أجهزة القياس الذري حيث

- يمكنه قياس وتحليل أكثر من ٧٠ عنصر من عناصر الجدول الدوري Periodic Table بحد ادني للقياس يصل إلى أقل من واحد جزء في التريليون وحد أعلى للقياس يصل إلى ٥٠٠ جزء فى المليون.
- كما يتميز بسرعته العالية في تحليل العناصر حيث لا يستغرق قياس العناصر في العينة الواحدة أكثر من دقيقتين.
- كما يتميز أيضا بقدرته على التحليل شبه الكمي للعناصر semi quantitative analysis دون الحاجة إلى عمل منحنى المعايرة calibration curve حيث يعتمد على المقارنة بين حساسية النظائر النسبية relative isotope sensitivity.

نظرا لما سبق فإن مطياف حث البلازما الكتلي يستخدم بشكل كبير في التطبيقات التي تطلب دقة متناهية وقدرة الكشف على التركيزات المتناهية الصغر مثل صناعة

---

[1] وحدة الكتل الذرية (amu) أو (u)، أو دالتون (Da) هي وحدة تستخدم للتعبير عن الكتل الذرية والكتلة الجزيئية. وهي تساوي ١٢\١ من كتلة ذرة الكربون-١٢

الإلكترونيات وأشباه الموصلات وأيضا صناعات التعدين واكتشاف العناصر النادرة في الخامات كما يمكنه تقدير النظائر وبالتالي يمكن استخدامه في التطبيقات النووية والجيولوجية والبيئية والغذائية وغيرها ، كما يمكن إضافة وحدة الاستئصال الليزري Laser ablation والتي يمكنها تحليل العينات الصلبة دون الحاجة إلى عمليات التحضير والإعداد المرهقة مثل الهضم والاستخلاص وغيرها.

٢،٢ ماهي أهم نقاط قصور مطياف حث البلازما المقترن الكتلي ؟

يعد سعر الجهاز المرتفع جدا بالإضافة إلى تكلفة صيانته والزمن المستغرق في عمليات الصيانة أهم نقاط قصور مطياف حث البلازما المقترن الكتلي مقارنة بمطياف حث البلازما الضوئي ، كما يؤثر قالب العينة sample matrix ووجود المواد العضوية على عمر المصدر الأيوني على و جودة القياس.

٣ كيف يعمل مطياف حث البلازما المقترن الكتلي ؟

تعتمد فكرة عمل مطياف حث البلازما المقترن الكتلي على البلازما شديدة الحرارة التي تصل إلى ١٠،٠٠٠ كلفن حيث ان هذه الحرارة العالية جدا كفيلة بتكسير كل الروابط الكيميائية مكونة أيونات وحيدة الذرة منفصلة عن بعضها البعض ، وكما شرحنا سابقا في مطياف الحث البلازمي المقترن الطيفي ICP-OES فإن المضخة التمعجية Peristaltic pump تقوم بسحب سائل العينة إلى البخاخة والتي تقوم بتحويله إلى هيئة ضباب حيث تخرج القطيرات الكبيرة عبر فتحة المصرف بغرفة الرذاذ بينا يحمل غاز الأرجون القطيرات المتناهية الصغر إلى البلازما حيث تحدث بداخله عمليات التبخير والتجفيف والانحلال الذري والتأين والإثارة والانبعاث الطيفي ، إلى هنا يتشابه مطياف حث البلازما الضوئي مع الكتلي.

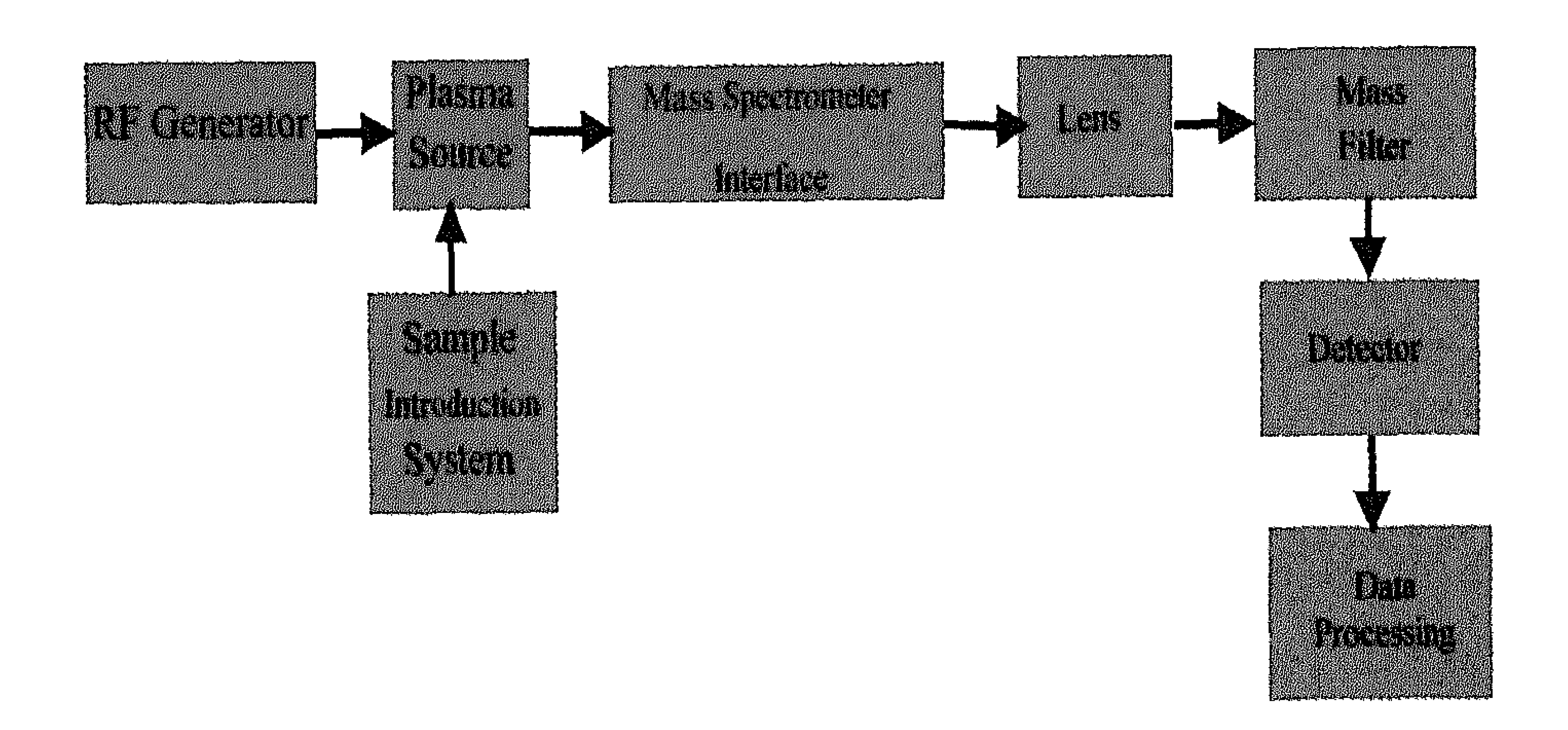
ماذا بعد ذلك ؟

يختلف مطياف حث البلازما الكتلي عن مطياف حث البلازما الطيفي فيه أنه لا تتم قياس الانبعاثات الطيفية بل يتم استخلاص الأيونات من البلازما عن طريق سطح بيني Interface يتكون من ثقبين two orifices يطلق عليه المخاريط cones ، وتتكون المخاريط من ثقبين يطلق على الأول ثقب العينة sampling orifice لا يزيد قطره عن ١ مليميتر وتكون وظيفته إبعاد الحرارة الناتجة عن البلازما عن السطح البيني اما الثقب الثاني فيطلق عليه المقشدة skimmer orifice وهو مخروطي الشكل بشكل أكبر وذو فتحة أقل من ثقب العينة ، وتتم عملية تبريد المخاريط عن طريق جريان المياه.

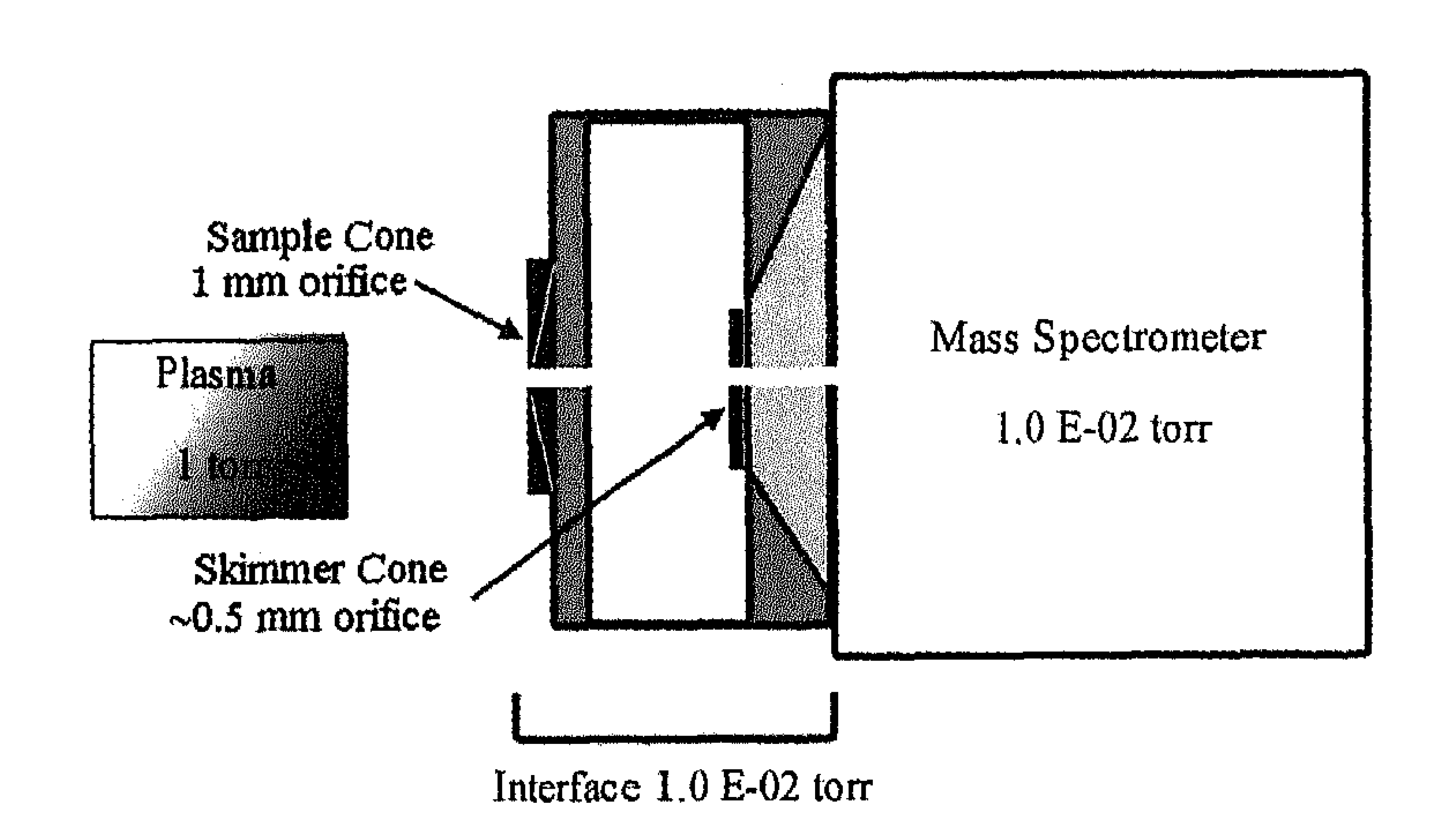
ويوجد داخل المطياف الكتلي عدة نطاقات للتفريغ ، يتحكم فيه أكثر من نوع من المضخات لتوليد نظام تفريغي vacuum system يصل إلى ١ تور[٢] Torr بين المخاريط و $١٠^{-٤}$ تور في غرفة العدسات بينما تصل قيمته $١٠^{-٦}$ تور داخل المرشح الكتلي mass filter ، وحيث أن الأطياف المنبعثة من الايونات تصطدم بالكاشف وتؤدي إلى إشارة عالية جدا لذلك يتم وضع نوع من العدسات يطلق عليها عدسات الأوميجا Omega lens تقوم بإبعاد الضوء بحيث يسمح مرشح الكتلة بعبور الأيونات فقط إلى الكاشف ، ويوضح الشكل التخطيطي التالي المكونات الأساسية لمطياف حث البلازما الكتلي.

---

[٢] التور Torrهي إحدي وحدات قياس الضغط ويفضل استخدامها في قياس التفريغ الهوائي أو الضغوط المنخفضة جدا حيث أن الواحد تور يكافئ واحد من ألف ٠،٠٠١ من الضغط الجوي



شكل٦٦ : مكونات مطياف حث البلازما الكتلي



شكل٦٧ : السطح البيني والمخاريط في مطياف حث البلازما الكتلي

٤ ماهي العوامل المؤثرة على جودة القياس في مطياف حث البلازما المقترن الكتلي ؟

يوجد في مطياف حث البلازما المقترن الكتلي نوعين من التداخلات التي تؤثر علي جودة ودقة القياس وهما تداخلات الطيف الكتلي والناتجة عن عدم قدرة المطياف الكتلي على الفصل بين الكتل المختلفة والتداخلات الغير طيفية والناشئة عن قالب العينة.

٤,١ تداخلات الطيف الكتلي

على الرغم من استطاعة مطياف حث البلازما المقترن الكتلي التمييز بين النظائر[٣] إلا أنه تحدث تداخلات طيفية كتلية نتيجة وجود متساويات الوزن الذري[٤] Isobars أو الأيونات مزدوجة الشحنة Doubly-charged أو نتيجة تكون متعددات الذرات مثل أوكسيد الفلز أو كلوريد الفلز أو أرجيد الفلز[٥].

---

[٣] **النظائر Isotopes** هي تلك الذرات التي تكون عدد البروتونات فيها متساوي ولكن تختلف في عدد النيترونات وبالتالي يختلف العدد الكتلي (الوزن الذري) ، والنظائر لها نفس الخواص الكيميائية إلا أنها تختلف في الخواص الفيزيائية (مثل ذرة الهيدروجين $^{1}H_1$ التي لها نيترون واحد وذرة الديوتيريوم $^{2}H_1$ التي لها نيترونين وذرة التريتيوم $^{3}H_1$ التي لها ثلاثة نيترونات إلا أن جميعهم لهم بروتون واحد.

[٤] **متساويات الوزن الذرية Isobars** على عكس النظائر ؛ تكون متساويات الوزن الذرية مختلفة عدد البروتونات إلا أن لها نفس الوزن الذري وتكون ذات خواص كيميائية مختلفة إلا أنها تشترك في نفس الخواص الفيزيائية (مثل ^{204}Hg و ^{204}Pb) .

[٥] يتكون أرجيد الفلز (MAr^+) Metal argide بكثرة عند استخدام تقنية الاستئصال بواسط الليزر Laser ablation في مطياف الحث البلازمي الكتلي نتيجة اندماج الأرجون مع الفلز.

فعلى سبيل المثال لمتساويات الوزن الذري نجد أن كل من الفناديوم V والتيتانيوم Ti والكروم Cr لهم نفس العدد الكتلي ٥٠ ، وكذلك الزركونيوم Zr والروبيديوم Ru والمولبيديوم Mo لهم العدد الكتلي ٩٦ ، وأيضا الباريوم Ba واللنثانوم La والسيزيوم ١٣٨.

أما متعددات الذرات Polyatomic أن جزيئات النيتروجين N_2^+ وأكسيد النيتروجين NO^+ تتداخل كتليا مع السليكون Si كما تداخل جزيئات الأوكسجينO_2^+ مع الكبريت S كما تداخل جزيئات الأرجون مع كل من الحديد Fe والكالسيوم Ca والسيلينوم Se .

ويمكن التقليل من هذه التداخلات الكتلية عن طريق استخدام نظائر بديلة عن تلك النظائر التي توجد تداخلات فيها ، كما يتم ضبط المطياف والبلازما مصدر التأين من أجل التقليل من تكون الأكاسيد الأيونات ذات الذرات المزدوجة والتخلص من أرجيدات الهيدروجين والأوكسجين ArO, ArH .

٢,٤ التداخلات الغير طيفية

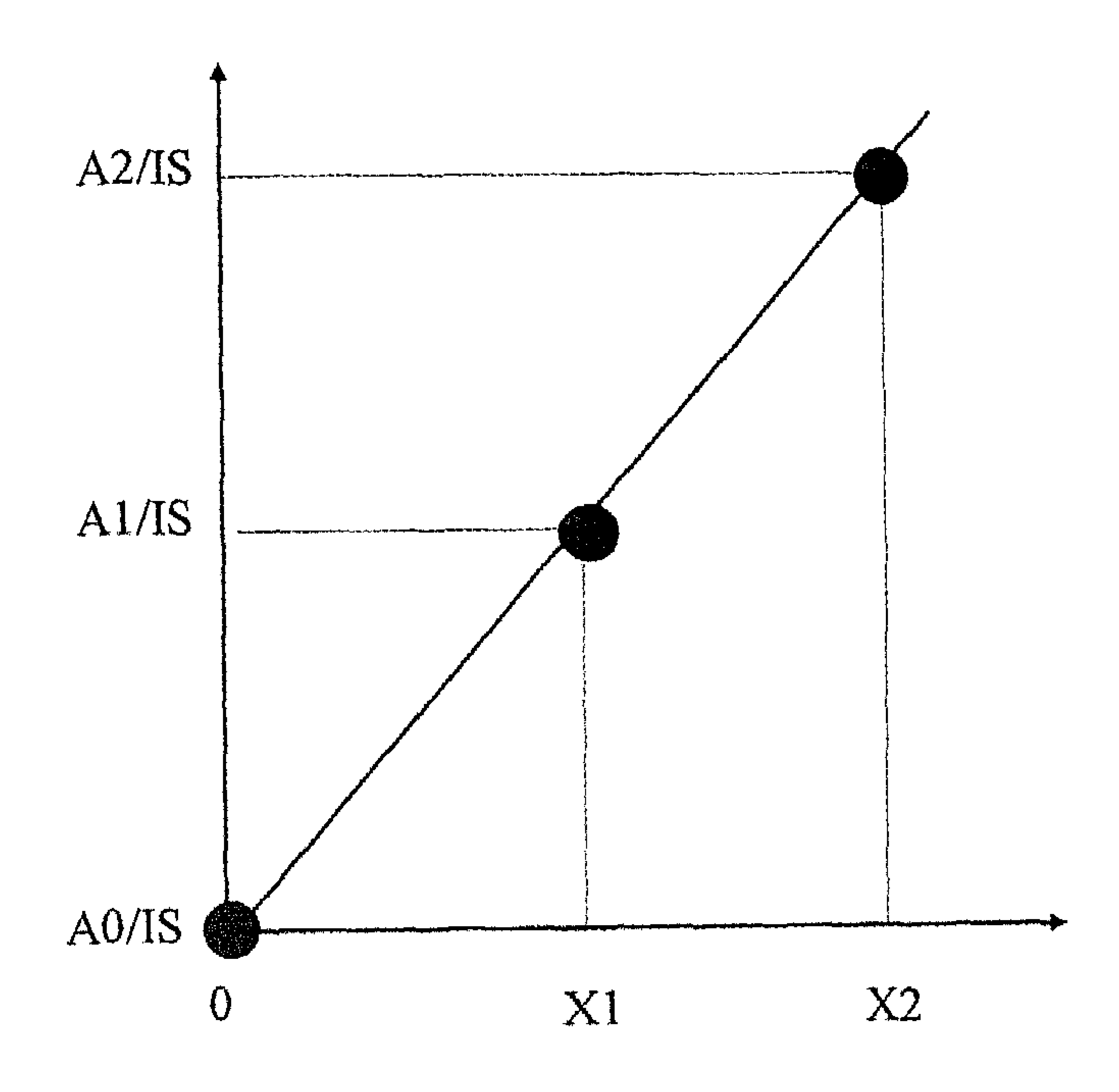
تنشأ التداخلات الغير الطيفية من قالب العينة ، مثل زيادة تركيز الأملاح الكلية الذائبة ، وزيادة كتل العناصر ووجود العناصر سهلة التأين ، **فزيادة تركيز الاملاح الكلية الذائبة** تؤدي إلى ترسيب تلك الأملاح على المخاريط والمكونات البصرية للمطياف كما أنها تؤدي إلى كبت وتثبيط إشارة القياس Signal suppression ، أما **زيادة كتل العناصر** فلها تأثير كبير على إشارة الكتل الصغيرة، أما وجود **العناصر سهلة التأين** مثل الصوديوم والبوتاسيوم فتؤدي إلى استهلاك طاقة التأين المحدودة.

ويمكن التغلب على مشاكل قالب العينة عن طريق تخفيف العينة أو إضافة المعيار الداخلي Internal Standard أو المعيار المضاف Standard Addition أو عن طريق التخلص من قالب العينة بطرق الفصل الكيميائي مثل التفريق اللوني (الكروماتوجراف) Chromatography.

المعيار الداخلي Internal Standard

يقوم المعيار الداخلي بعلاج المشاكل الناتجة عن تذبذب إشارة الاستجابة والتي تتأثر بقالب العينة ومشاكل التوصيل ومشاكل البخاخة والتأين وغيرها ، ويتم إضافة المعيار الداخلي إلى كل العينات Samples والمعايير Standards والفارغ أيضا Blank ، وتستخدم نسبة المعيار الداخلي المقاس إلى المعيار الداخلي المتوقع لتصحيح نسبة العناصر الأخرى بالعينة.

ويتم رسم منحنى المعايرة باستخدام النسبة بين إشارة الحليلة إلى إشارة المعيار الداخلي ثم يتم تقدير تركيز كل حليلة في العينة باستخدام نسبة التصحيح (كما هو موضح بالشكل) وبالتالي يتم إلغاء تأثير قالب العينة Sample matrix والمشاكل الأخرى.



شكل٦٨ : منحنى المعايرة للمعايير الداخلية

ويجب أن تتوافر بعض الخصائص الهامة لاختيار المعيار الداخلي المناسب مثل عدم وجودة في العينة وأن يكون له نفس الخصائص الكيميائية وجهد التأين للحليلة ، ويمثل جهد التأين أهمية قصوى للحلائل التي لها جهد تأين عالي ، ويوصى أن يكون تركيز المعيار الداخلي حول منتصف منحنى المعايرة.

ويمكن إضافة المعيار الداخلي بأحد طريقتين إما عن طريق وضع كمية ثابتة في كل من العينات والمعايير والفارغ وتسمي هذه الطريقة بالسنبلة Spike أما الطريقة الأخرى فتتم عن طريق سحب قدر معلوم من المعيار الداخلي عن طريق أنبوبة شعرية متصلة بالمضخة التمعجية في نفس الوقت الذي يتم فيه سحب العينة من خلال أنبوبة شعرية أخري ثم تمتزج العينة بالمعيار الداخلي في نهاية الأنبوبة التي تأخذ شكل الحرف U وتسمي هذه الطريقة بطريقة الإضافة الآلية On-line addition .

مثال على المعيار الداخلي

في أحد التحاليل الكيميائية تم إضافة عنصر الليثيوم كمعيار داخلي لتقدير عنصر الصوديوم إلى جميع المعايير والفارغ كما هو موضح بالجدول التالي ، هل بإمكانك حساب تركيز عنصر الصوديوم ؟

جدول (٣): مثال على المعيار الداخلي

solution	Na emission	Li emission
0.2 ppm Na, 500 ppm Li	0.22	48
0.5 ppm Na, 500 ppm Li	0.53	47
2.0 ppm Na, 500 ppm Li	2.3	51
5.0 ppm Na, 500 ppm Li	5	46
sample, 500 ppm Li	0.88	48

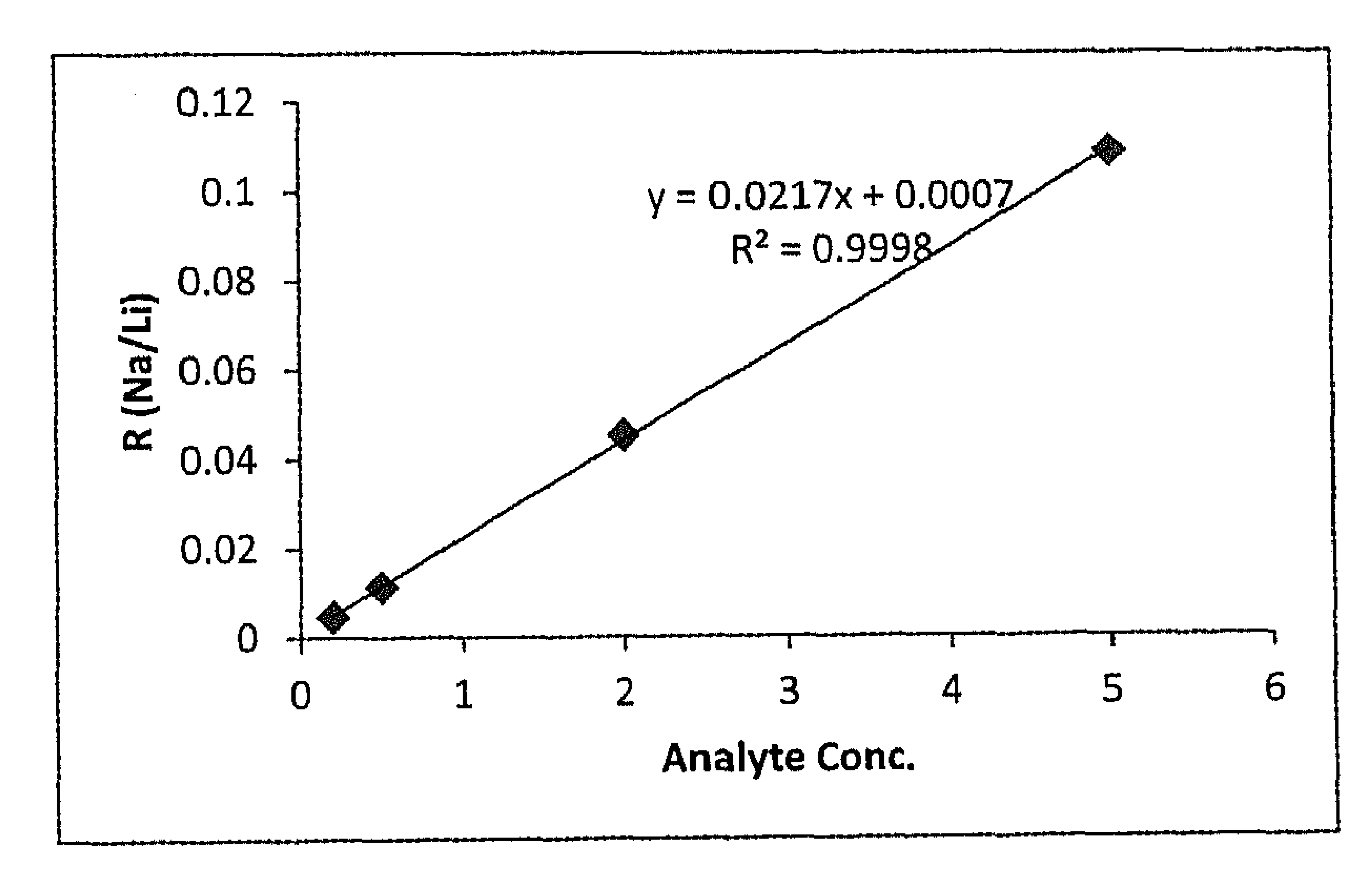
الحـــــــل :

أولا يجب حساب نسبة الإشارة للحليلة إلى المعيار الداخلي لكل المعايير والفارغ والعينة كما هو موضح بالجدول التالي

جدول (٤): حل مثال على المعيار الداخلي

solution	Na emission	Li emission	R (Na/Li)
0.2 ppm Na, 500 ppm	0.22	48	0.0046
0.5 ppm Na, 500 ppm	0.53	47	0.0113
2.0 ppm Na, 500 ppm	2.3	51	0.0451
5.0 ppm Na, 500 ppm	5	46	0.1087
sample, 500 ppm Li	0.88	48	0.0183

بعد ذلك نقوم برسم منحنى المعايرة بين النسبة المئوية لإشارتي الصوديوم إلى الليثيوم على المحور الرأسي وتركيز عنصر الصوديوم على المحور الأفقي كما هو موضح بالشكل التالي



شكل٦٩ : منحنى المعايرة للمثال المحلول

ومن خلال معادلة الخط المستقيم لمنحنى المعايرة يمكن تقدير تركيز الصوديوم للعينة المجهولة كالتالي :

Y=mX+C

Ratio (Na/Li)=0.0217 * Concentration + 0.0007

0.0183 = 0.0217 * Conc. + 0.0007

So, Conc. = (0.0183-0.0007)/0.0217 = 0.811 ppm

إذا تركيز الصوديوم في العينة هو ٠،٨١١ جزء في المليون.

الخلاصة

- يتكون مطياف حث البلازما المقترن الكتلي من جزئين ، الجزء الأول هو مطياف حث البلازما المقترن وهو مصدر أيوني شديد الحرارة يقوم بتبخير وتجفيف رذاذ العينة ثم حلّها ذرّيا ، أما الجزء الثاني فهو مطياف الكتلة وهو مطياف ماسح رباعي الأقطاب بإمكانه قياس الكتل من ٧ وحتي ٢٥٠ وحدة الكتل ذرية.
- يختلف مطياف حث البلازما الكتلي عن مطياف حث البلازما الطيفي فيه أنه لا تتم قياس الانبعاثات الطيفية بل يتم استخلاص الأيونات من البلازما عن طريق سطح بيني يتكون من ثقبين يطلق عليه المخاريط ، ويوجد داخل المطياف الكتلي عدة نطاقات للتفريغ ، يتحكم فيه أكثر من نوع من المضخات لتوليد نظام تفريغي ، وحيث أن الأطياف المنبعثة من الايونات تصطدم بالكاشف وتؤدي إلى إشارة عالية

جدا لذلك يتم وضع نوع من العدسات يطلق عليها عدسات الأوميجا Omega lens تقوم بإبعاد الضوء بحيث يسمح مرشح الكتلة بعبور الأيونات فقط إلى الكاشف.

- يوجد في مطياف حث البلازما المقترن الكتلي نوعين من التداخلات التي تؤثر علي جودة ودقة القياس وهما تداخلات الطيف الكتلي والناتجة عن عدم قدرة المطياف الكتلي على الفصل بين الكتل المختلفة والتداخلات الغير طيفية والناشئة عن قالب العينة.
- يمكن التغلب على مشاكل قالب العينة عن طريق تخفيف العينة أو إضافة المعيار الداخلي Internal Standard أو المعيار المضاف Standard Addition أو عن طريق التخلص من قالب العينة بطرق الفصل الكيميائي مثل التفريق اللوني (الكروماتوجراف) Chromatography.

الباب الخامس

مقارنة بين أجهزة القياس الذري المختلفة

١ الهدف من هذا الباب

بعد انتهائك من هذا الباب سوف تكون قد تعرفت على النقاط التالية:

- الأجهزة القياس الذري المختلفة.
- المعايير التي يتم على أساسها اختيار مطياف التحليل الذري المناسب.
- كيفية اختيار المطياف المناسب.

٢ ماهي أجهزة القياس الذري المختلفة ؟

تطرقنا في الأبواب والفصول السابقة على التقنيات والنظريات المختلفة التي تستخدمها أجهزة القياس الذري ، فهناك أجهزة قياس تعتمد على الامتصاص الذري وأخرى تعتمد على الانبعاث الذري ، كما توجد أجهزة تعتمد على اللهب أو خلط الوقود والغازات المؤكسدة لانحلال الذرات واخري تعتمد توليد البلازما وهكذا ، ويمكن سرد أجهزة القياس الذري كالاتي:

- مطياف الامتصاص الذري اللهبي Flame Atomic Absorbance spectrometer.
- مطياف الامتصاص الذري الجرافيتي Graphite Atomic Absorbance spectrometer.
- مقياس ضوء اللهب Flame Photometer.

- مطياف حث البلازما المقترن الضوئي Inductive coupled Plasma Optical Emission Spectrometer.
- مطياف حث البلازما المقترن الكتلي Inductive coupled Plasma Mass Spectrometer.
- مطياف ميكروويف البلازما Microwave Plasma spectrometer.

٣ ماهي المعايير التي تختار على أساسها مطياف التحليل الذري المناسب ؟

توجد عدة من المعايير الهامة والتي يتخذ على أساسها القرار في نوع تحديد مطياف ، ويمكن إيجاز تلك المعايير في النقاط التالية:

١) نوع العينة Sample type
٢) الأداء التحليلي المطلوب Analytical performance required
٣) الحد الأدنى للقياس Detection limits
٤) دقة القياس Precision
٥) الإنتاجية Required throughput
٦) عدد العينات Number of samples
٧) عدد الحلائل المطلوب تحليلها داخل العينة Number of analytes
٨) مهارة المحلل Operator skill
٩) رأس المال (ثمن الجهاز) Capital investment
١٠) تكلفة التحاليل Operating cost

٤ كيف تختار مطياف التحليل الذري المناسب ؟

كما ذكرنا منذ قليل ان اختيار المطياف المناسب للتحليل الذري يخضع لعدد من المعايير ، إلا إننا سوف نهتم هنا بالمعايير الجوهرية التي يتم على أساسها اتخاذ القرار المناسب لشراء المطياف المطلوب.

٤،١ السؤال الأول: ما هو رأس المال المتوفر لديك لشراء المطياف ؟

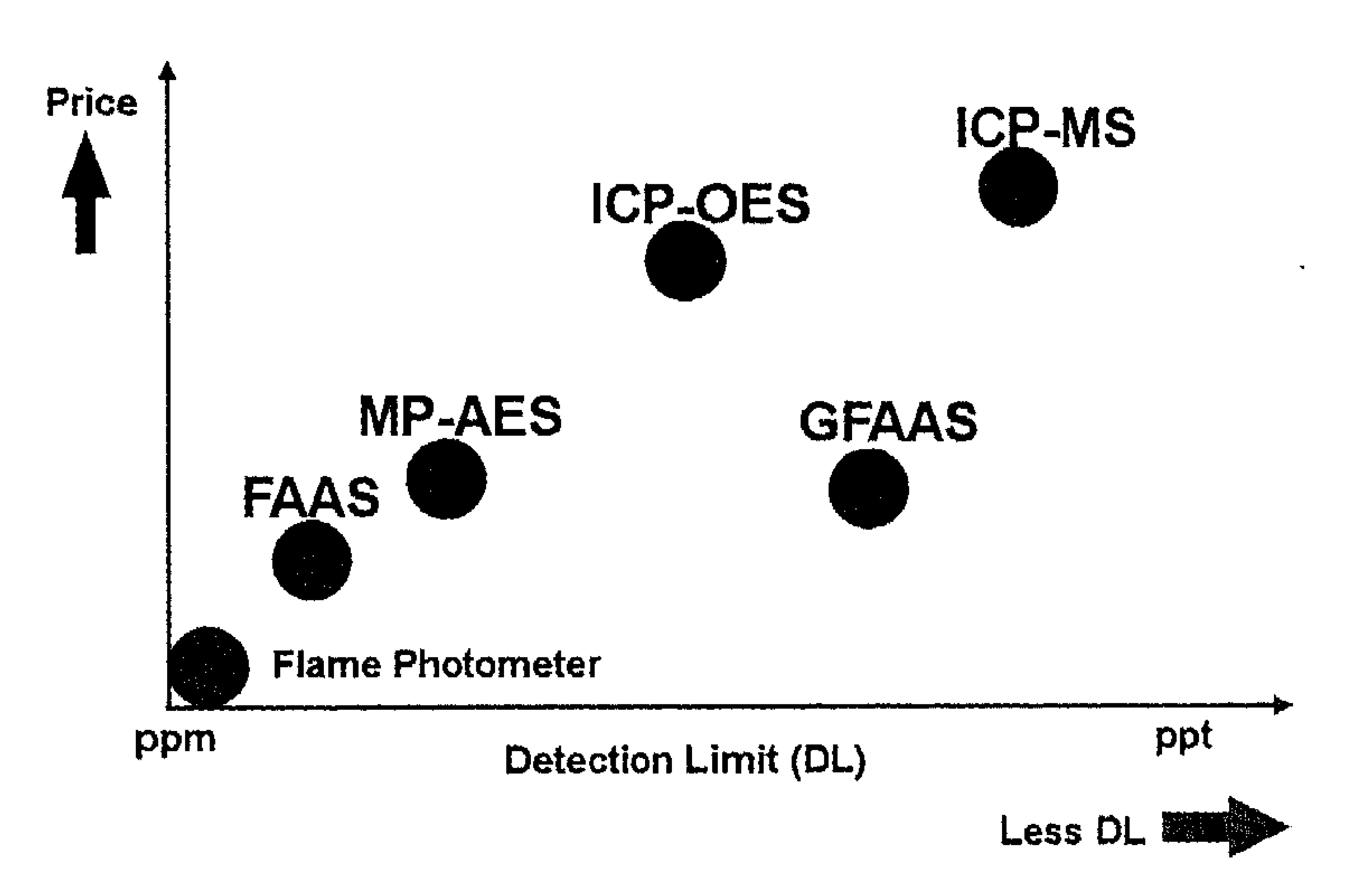
يمثل رأس المال المعضلة الأولى في أي مكان لاتخاذ القرار المناسب لشراء المطياف المطلوب ، ويوضح الشكل التالي مقارنة بين الحد الأدنى للقياس على المحور الأفقي وسعر الجهاز على المحور الرأسي ، وجدير بالذكر أن سعر الجهاز يختلف تماما عن تكلفة تشغيل الجهاز والتي تشمل الغازات المستخدمة وتكلفة تحضير العينات وثمن قطع الغيار والصيانة وغيرها.

من الشكل الموضح يتبين لنا أن مقياس اللهب هو أقل الأجهزة سعرا وفي نفس الوقت أكبرها في حد القياس (جزء في المليون[١] Part per Million (ppm))، ويليها مطياف الامتصاص الذري اللهبي من حيث الأعلى في السعر والأقل في حد القياس (جزء في المليون) ، ويليهم مطيافي الامتصاص الذري الجرافيتي وميكروويف البلازما حيث أن لهم نفس السعر تقريبا إلا أن الاختيار يعتمد على الاستخدام فإذا كنت تريد تحليل عدد كبير من الحلائل في العينة الواحدة بحد قياس يصل إلى جزء في البليون[٢] Part per billion (ppb) فإن مطياف ميكروويف البلازما هو المناسب حينئذ ، أما إذا كنا تريد تحليل عدد قليل

[١] الجزء في المليون Part per million ويكتب (ppm) هو وحدة تركيز في العينات الصلبة والسائلة ويقصد بها عدد المليجرامات من المادة المطلوب تقديرها في الكيلوجرام من العينة أو عدد الميكروجرام من الحليلة المطلوب تقديرها في الميليجرام من المادة ، كما تطلق أحيانا لتعبر عن تركيز الميليجرام في ليتر الماء باعتبار أن ليتر الماء يزن واحد كيلوجرام.

[٢] الجزء في البليون Part per billion ويكتب (ppb) هو وحدة تركيز في العينات الصلبة والسائلة ويقصد بها عدد الميكروجرامات من المادة المطلوب تقديرها في الكيلوجرام من العينة كما تطلق أحيانا لتعبر عن تركيز الميكروجرامات في ليتر الماء باعتبار أن ليتر الماء يزن واحد كيلوجرام.

جدا من الحلائل في العينة ولا تهتم بطول فترة القياس لكنك تهتم بالحد الأدنى إذا مطياف الامتصاص الذري الجرافيتي هو المناسب حيث أن الحد الأدنى له يقترب من جزء في التريليون[٣] Part per trillion (ppt)، أما مطياف الحث البلازمي المقترن الضوئي فيمكنه تحديد عدد هائل من الحلائل كما يتميز بدقته العالية ويصل الحد الأدنى للقياس إلي جزء في البليون ويمكنه قياس الزرنيخ والزئبق والسيلينيوم والأنتيمون والتيلوريوم بحد قياس يصل إلى جزء في التريليون باستخدام الهيدريد ، أما مطياف الحث البلازمي المقترن الكتلي الأعلى سعرا في أجهزة القياس الذري فيتمز بشدة انخفاض حد القياس حيث يصل إلى جزء في التريليون في جميع العناصر بما فيهم الزرنيخ والزئبق والسيلينيوم والأنتيمون والتيلوريوم كما يمكنه تمييز النظائر المختلفة للعنصر الواحد.



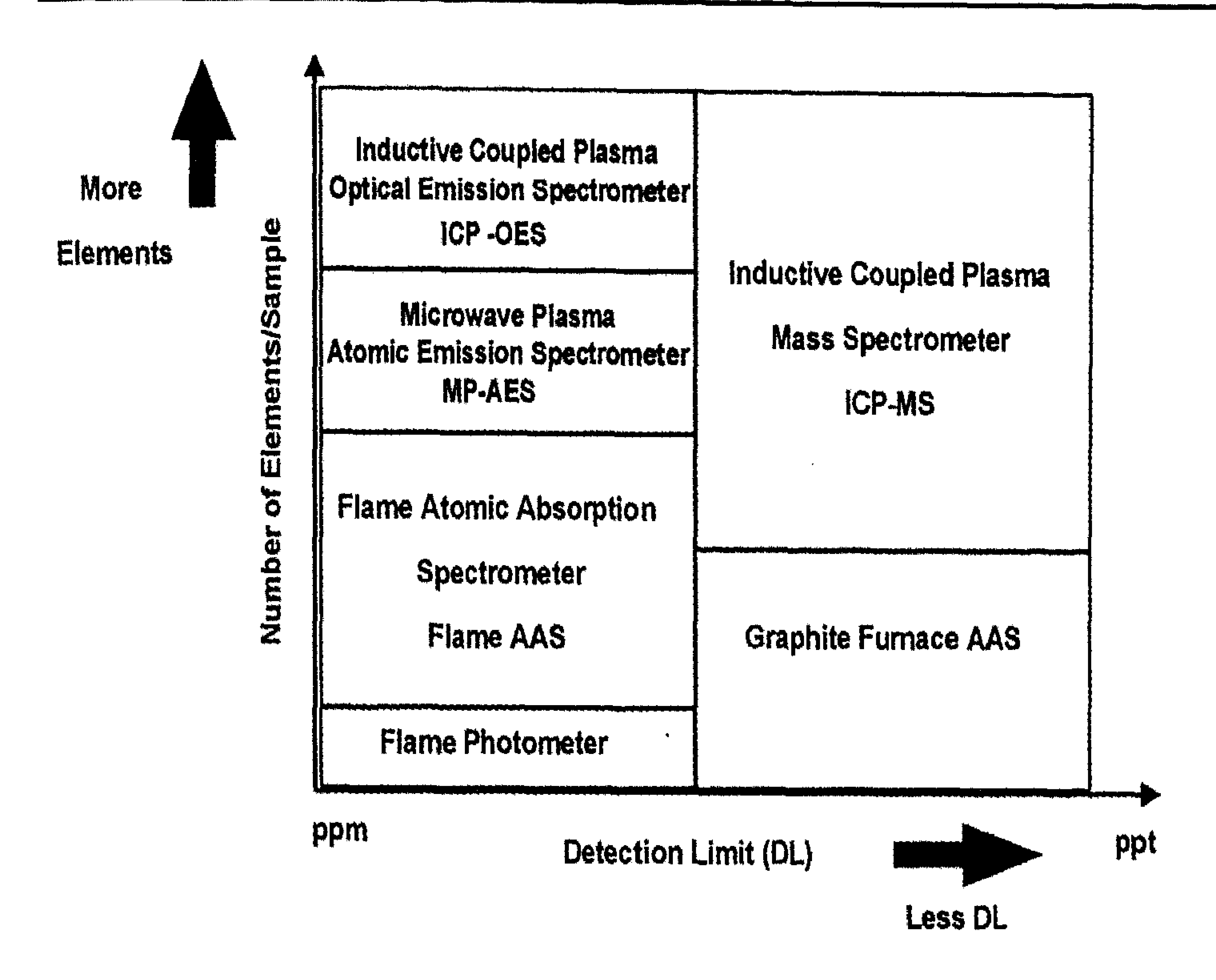
شكل ٧٠ : مقارنة بين أجهزة القياس الذري المختلفة

[٣] الجزء في التريليون Part per trillion ويكتب (ppt) هو وحدة تركيز في العينات الصلبة والسائلة ويقصد بها عدد النانوجرامات من المادة المطلوب تقديرها في الكيلوجرام من العينة كما تطلق أحيانا لتعبر عن تركيز النانوجرامات في ليتر الماء باعتبار أن ليتر الماء يزن واحد كيلوجرام

٤،٢ السؤال الثاني : كم عدد العناصر التي ترغب في قياسها في العينة الواحدة ؟

يوضح الشكل التالي مقارنة بين الحد الأدنى للقياس على المحور الأفقي وعدد الحلائل التي يمكن قياسها في العينة الواحدة على المحور الرأسي ، فإذا كنت ترغب في قياس العناصر الأرضية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والليثيوم لعينات المياه الطبيعية أو لعينات أخري تكون فيها تلك الحلائل بتركيز جزء في المليون فإن أفضل جهاز يمكنك استخدامه هو مقياس الضوء اللهبي Flame Photometer ، أما إذا كنت ترغب في قياس العناصر أو الفلزات لعينات المياه الطبيعية أو التربة أو العينات الأخرى التي تكون فيها تلك العناصر بتركيزات تصل إلى جزء في البليون فإن أفضل جهاز يمكنك استخدامه هو مقياس مطياف الامتصاص الذري اللهبي Flame Absorption Spectrometer (FAAS) ، وإذا كنت ترغب في عدد أكبر من الحلائل وفى نفس الوقت طريقة قياس أسرع وحد أدنى للقياس يصل إلى جزء في البليون فإن المطياف الأفضل هو مطياف ميكروويف البلازما Microwave Plasma Spectrometer (MP-AES) ، اما إن كنت ترغب في قياس كبير من عناصر الجدول الدوري في نفس الوقت فإن أفضل مطياف هو مطياف الحث البلازمي المقترن الضوئي Inductive Coupled plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) .

أما إذا كنت تهدف إلى تقدير العناصر ذات التركيزات النادرة التي تصل إلى جزء في التريليون فليس امامك سوى الاختيار من احد المطيافين مطياف الامتصاص الذري الجرافيتي Graphite Atomic Absorption Spectroscopy (GAAS) أو مطياف الحث البلازمي المقترن الكتلي Inductive Coupled Plasma Mass spectrometer (ICP-MS) .



شكل٧١ : مقارنة بين أجهزة القياس الذري المختلفة

الخلاصة

- توجد عدة من المعايير الهامة والتي يتخذ على أساسها القرار في نوع مطياف التحديد ، مثل نوع العينة والأداء التحليلي المطلوب والحد الأدنى للقياس ودقة القياس والإنتاجية وعدد العينات وعدد الحلائل المطلوب تحليلها داخل العينة ومهارة المحلل ورأس المال وتكلفة التحاليل
- .يعتبر مقياس اللهب هو أقل الأجهزة سعرا وفي نفس الوقت أكبرها في حد القياس ويليها مطياف الامتصاص الذري اللهبي من حيث الأعلى في السعر والأقل في حد القياس ويليهم مطيافي الامتصاص الذري الجرافيتي وميكروويف البلازما ثم

مطياف الحث البلازمي المقترن الضوئي وأخيرا مطياف الحث البلازمي المقترن الكتلي.

- طبقا لاختلاف المعايير يمكن تحدد المعيار المناسب الذي على أساسه يتم اختيار الجهاز المناسب.

الباب السادس

الشركات المصنعة لأجهزة قياس الاطياف الضوئية

الهدف من هذا الباب

بعد انتهائك من هذا الباب سوف تكون قد تعرفت على أهم الشركات المصنعة لأجهزة قياس الاطياف الضوئية المختلفة والتي يوصي بالشراء منها لجودها ودعمها المستمر للعملاء.

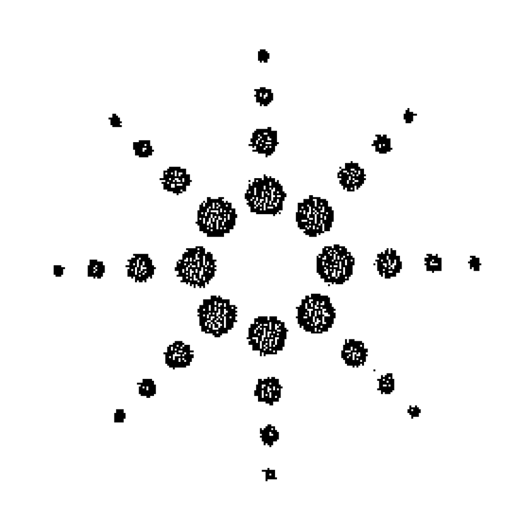
١ Agilent Technologies

هي شركة أمريكية التي تقوم بتصميم وتصنيع أدوات ومعدات القياس الإلكترونية والحيوية التحليلية للقياس والتقويم ، وتحتفظ الشركة بمجموعة معامل مركزية للبحث والتطوير في مجالات مثل الأنظمة الميكانيكية الإلكترونية الصغيرة، وتكنولوجيا النانو، وعلوم الحياة ويستند هذا الفريق المركزي على تصاميم شركة باكارد لاب هيوليت HP والتي اشترت خط إنتاجها في عام ١٩٩٩ .

وتشمل خطوط الإنتاج الرئيسية اختبار وقياس المنتجات الالكترونية مثل الذبذبات، أجهزة تحليل المنطق، مولدات إشارة، تحليل الطيف spectrum analyzers ، ومجاهر القوة الذرية Atomic Force Microscopes (AFM)، والتفتيش البصري الآلي automated optical inspection ، وآلية التفتيش بالأشعة السينية automated X-ray inspection (5DX)، والتصميم الالكتروني الآلي electronic design automation (EDA)، وعلوم الحياة والتحليل الكيميائي وتحاليل الحمض النووي

والسائل والغاز تحليل اللون (أجهزة الكروماتوجراف)، الطيف الشامل، الرنين المغناطيسي النووي، ومنتجات التحليل الطيفي الجزيئي والذري، والمعدات تجديدها.

بالإضافة إلى أجهزة التشخيص والقياس الجينومات Genomic المناعية، موقع التهجين، ، والكشف عن طفرات الحمض النووي، والتنميط الجيني، وتحديد عدد النسخ الجينية، وتحديد إعادة ترتيب الجينات، والحامض النووي والتعبير الجيني التنميط.



Agilent Technologies

العلامة التجارية:

الموقع الإلكتروني للشركة: www.home.agilent.com

٢ ThermoFisher

هي شركة أمريكية التي تقوم بتصميم وتصنيع الأجهزة المعملية منذ سنة ١٩٥٦، وتشمل خطوط إنتاجها الأدوات التحليلية والمعدات والكواشف والمواد الاستهلاكية، والبرمجيات والخدمات للبحوث والتصنيع والتحليل والاكتشاف والتشخيص.

العلامة التجارية:

ThermoFisher
SCIENTIFIC
The world leader in serving science

الموقع الإلكتروني: www.thermofisher.com

٣ بروكر BRUKER

هي شركة المانية منذ سنة ١٩٦٠لتصنيع الأدوات العلمية للبحوث الجزيئية والمواد، بالإضافة إلى التحاليل الصناعية والتطبيقية ، وتشمل بروكر للأجهزة العلمية (بروكرAXS ، بروكر BioSpin، بروكر Daltonics وبروكرللبصريات) وبروكر الطاقة Bruker Energy & Supercon Technologies (BEST) divisions.

في إبريل ٢٠١٠، أنشأت بروكر شعبة التحليل الكيميائي بالولايات المتحدة الأمريكية (مقرها في مدينة فريمونت، كاليفورنيا) تحت فرع بروكر Daltonics. حيث تحتوي على خطوط الإنتاج السابق لشركة فاريان Varian .

العلامة التجارية:



الموقع الإلكتروني : http://www.bruker.com/

٤ Shimadzu Corporation

هي شركة يابانية منذ سنة ١٨٧٥ لتصنيع الآلات الدقيقة، وأدوات القياس والمعدات الطبية، ومقرها في كيوتو، اليابان ، وقد تم تطوير أجهزة الأشعة السينية، وكاميرا الطيف، والمجهر الالكتروني، والكروماتوجرافي الغازي وتسويقها في وقت مبكر من الشركات اليابانية الأخرى.

العلامة التجارية للشركة:



الموقع الإلكتروني : http://www.shimadzu.com/

٥ PerkinElmer

هي شركة أمريكية متعددة الجنسيات متخصصة في التكنولوجيا ، وخصوصا في مجال الأعمال التجارية الخاصة بصحة الإنسان والبيئة، بما في ذلك تحليل البيئة والغذاء وسلامة المنتجات الاستهلاكية، والتصوير الطبي، واكتشاف المخدرات، والتشخيص، والتكنولوجيا الحيوية، والتطبيقات الصناعية، وبحوث علوم الحياة ، وتنتج الشركة الأدوات التحليلية، الاختبارات الجينية وأدوات التشخيص، والمكونات التصوير الطبي، والبرمجيات، والمواد الاستهلاكية.

العلامة التجارية للشركة



الموقع الإلكتروني : www.perkinelmer.com

٦ HACH

هي شركة أمريكية فرعية مملوكة بالكامل ل شركة DANAHER منذ ١٩٤٧ وتقوم بتصنيع وتوزيع الأدوات والكواشف التحليلية المستخدمة لاختبار نوعية المياه والسوائل الأخرى . في جميع أنحاء العالم ، تم تصميم أنظمة HACH لتبسيط التحليل من خلال التحليل الآلي ، والأجهزة المحمولة.

العلامة التجارية للشركة



الموقع الإلكتروني : www. hach.com

المـــراجــــــع

1. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Jose´ A. C. Broekaert. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2005.
2. Analytical Chemistry (6th ed.). Gary D. Christian. John Wiley & Sons, Ltd. 2003.
3. Analytical Chemistry for Technicians (3rd Ed.). John Kenkel. CRC Press LLC, 2003
4. Analytical Instrumentation: A Guide to Laboratory, Portable and Miniaturized Instruments. Gillian McMahon , John Wiley & Sons, Ltd. 2007
5. Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification. Chung Chow Chan, Herman Lam, Y. C. Lee, Xue-Ming Zhang. John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
6. Analytical Techniques in the Sciences. Graham Currell. John Wiley & Sons, Ltd. 2000.
7. Atomic Absorption Spectrometry. Bern hard Welz and Michael Sperling. WILEY-VCII, 2005
8. EPA Standards, Method 2007, Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductive couples Plasma-atomic Emission Spectroscopy.
9. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Varnes A.W., Inductive Coupled plasma Atomic emission spectroscopy. Editor(s): Frank Settle. 1997.
10. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
11. Handbook. Simon M. Nelms. Blackwell Publishing Ltd, 2009.
12. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, Editor(s): Steve J. Hill 2007.
13. Modern Analytical Chemistry. David Harvey. McGraw-Hill Companies, Inc, 2000


تم بحمد الله

أجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة وتطبيقاتها في مجال التحاليل الكيميائية

د. أحمد محمد رضا الخطاط

قسم الهندسة الكيميائية، كلية الهندسة، جامعة قطر

على الرغم من وفرة الكتب العلمية التي تهتم بأجهزة قياس الأطياف الضوئية باللغة الإنجليزية واجتهاد الكثيرين إلى تأليف أو ترجمة بعضها ووجود العديد من المؤلفات باللغات الفرنسية والألمانية والصينية والروسية وغيرها إلا أننا ما زلنا نفتقر في مكتبتنا العربية لهذه النوعية من المؤلفات العلمية، لذا يعد هذا الكتاب إضافة جادة إلى مكتباتنا العربية.

يهدف هذا الكتاب إلى شرح فكرة عمل أجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة وأنواعها وتطبيقاتها المختلفة في مجال التحاليل الكيميائية، وقد تم تقسيم الكتاب إلى عدد من الأبواب والفصول بحيث يشتمل على كل الأجهزة المعملية الحديثة المستخدمة في الجامعات والمراكز البحثية ومراكز مراقبة وحماية البيئة والرقابة الدوائية، ويتميز الكتاب بلغته العلمية السلسة مع استخدام المصطلحات العلمية العربية والإنجليزية معاً مما يتيح للقارئ سهولة الاطلاع والاستزادة من الكتب والمراجع الإنجليزية فيما بعد، كما تم استخدام عدد كبير من الأشكال التوضيحية وجداول المعلومات حتى يسهل من عملية الشرح والاستيعاب، هذا بالإضافة إلى دمج النظريات العلمية مع التقنيات العملية الحديثة وعمل مقارنات مع التقنيات المختلفة وإدراج مسائل حسابية وملاحظات علمية ومعملية من أجل زيادة كفاءة التحاليل الكيميائية. ويخدم هذا الكتاب قطاع كبير من طلبة الجامعات والكيميائيين والفنيين العاملين في مجال التعليم والبحث العلمي والرقابة البيئية والدوائية كما يخدم أيضاً مهندسي صيانة الأجهزة العلمية في المختبرات وكل من له اهتمام وشغف بأجهزة قياس الأطياف الضوئية الحديثة.

وإيماناً بأهمية اللغة العربية في عملية تعريب العلوم فإني أقدم هذا العمل المتواضع داعياً الله أن يحقق به الاستفادة المرجوّة.



ISBN 978-9948-22-018-3

9 789948 220183

جميع كتبنا متوفرة في موقع نيل وفرات.كوم www.nwf.com - www.neelwafurat.com